

Über Polymethin-Carboniumionen mit carbocyclischen Endgruppen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Gerhard Holzmann

aus Leitmeritz

1972

Über Polymethin-Carboniumionen mit carbocyclischen Endgruppen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Gerhard Holzmann

aus Leitmeritz



Gutachter : Professor Dr. D. Rewicki
Professor Dr. G. Manecke

Tag der mündlichen Prüfung : 18. April 1972

Tag der Promotion :

1.	Einleitung	5
2.	Problemstellung	9
3.	Allgemeiner Teil	10
3.1.	pK-Werte von Carboniumionen	10
3.2.	Bestimmung der pK-Werte von Carbinolen bzw. Carboniumionen	14
3.3.	Berechenbare molekulare Energiegrößen und pK-Werte	19
3.4.	Übersicht über die Korrelationen zwischen $pK_R^{\oplus}$ -Werten und HMO-Berechnungen	26
3.5.	Übersicht über die Korrelationen beobach- teter und berechneter Anregungsenergien	30
4.	Synthesen	35
4.1.	Synthesen in der Cycloheptatrien-Reihe	36
4.2.	Ausgangsverbindungen in der Benzo- cyclohepten-Reihe	39
4.3.	Synthesen der Ausgangsverbindungen in der 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-Reihe	46
4.4.	Cyclopropenyl-Verbindungen	56
4.5.	Synthesen der Polymethin-Carboniumionen	58
4.5.1.	Carboniumionen aus Methyltropylium- und Methyl-benzotropylium-perchlorat und Ketonen	60
4.5.2.	Kondensation von Carbonium-Salzen mit Dicarbonsäuren zu symmetrisch-substitu- ierten Polymethin-Carboniumionen	63
4.5.3.	Dibenzo[a,d]cyclohepten-Carboniumionen	68
4.5.4.	Versuch der Darstellung von Carbonium- ionen mit drei carbocyclischen Resten	70
5.	Eigenschaften der Carbonium-Salze	72
5.1.	Ultrarot-Spektren	74
5.2.	Kernresonanzspektren	76
5.3.	Massenspektren	82
5.4.	Elektronenspektren	84
5.5.	pK-Bestimmungen der Carboniumionen	91
5.5.1.	Potentiometrische pK-Wert-Bestimmung	91
5.5.2.	Spektroskopische pK-Bestimmung	94

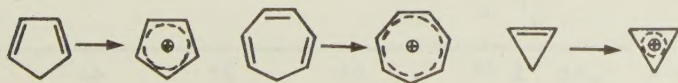
	Seite
6. Diskussion der Ergebnisse auf der Grundlage der HMO-Theorie	96
6.1. Korrelation der pK-Werte und HMO-Daten	97
6.2. Korrelation von Elektronenspektren und berechneten Anregungsenergien	105
7. Experimenteller Teil	114
7.1. Cyclohepten- Verbindungen	114
7.2. Benzocyclohepten- Verbindungen	115
7.3. Dibenzo[a,d]cyclohepten- Verbindungen	119
7.4. Diphenyl-cyclopropenyl-Verbindungen	121
7.5. Umsetzungen von Methyl-carbonium-Salzen mit Ketonen carbocyclischer Systeme zu symmetrisch- und unsymmetrisch-substituierten Polymethin-Carboniumionen	123
7.5.1. Umsetzungen von Methyl-tropylium-perchlorat	124
7.5.2. Umsetzungen von 1-Methyl-2,3-benzo-tropylium-perchlorat	126
7.6. Kondensationen von Carbonium-Salzen mit Malonsäure-Derivaten zu symmetrisch-substituierten Polymethin-Carboniumionen	127
7.6.1. Umsetzungen von Tropyliumsalzen	128
7.6.2. Umsetzungen von Benzo-tropyliumsalzen	131
7.6.3. Umsetzungen von Diphenyl-cyclopropenyl-liumsalsen	133
7.7. Dibenzo[a,d]tropylium-Salze	134
7.8. Polymethin-Carboniumionen mit drei carbocyclischen Endgruppen	135
8. Zusammenfassung	137
9. Literaturverzeichnis	141

1. Einleitung

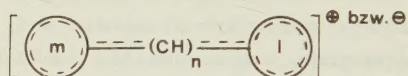
Bei den meisten Reaktionen in der organischen Chemie treten Kohlenstoffradikale, Carbanionen oder Carboniumionen auf, deren Instabilität die Untersuchung dieser Spezies zunächst verhinderte. Deshalb war es seit langem von Interesse, stabile Prototypen dieser postulierten Zwischenstufen darzustellen und zu untersuchen. Die experimentellen Ergebnisse sollten Rückschlüsse auf die Eigenschaften der instabilen Zwischenstufen zulassen.

Unter diesem Blickwinkel stellt die Untersuchung stabiler Carbaniono- oder Carboniumsalze und die Korrelation ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften mit den Ergebnissen elektronentheoretischer Abschätzungen ein besonders interessantes Gebiet der theoretischen, aber auch der präparativen organischen Chemie dar.

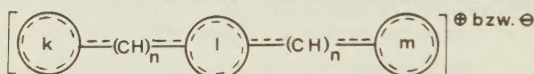
Da sich die Näherungsverfahren der Elektronentheorie bei Kohlenwasserstoffen stark vereinfachen, lag es nahe, aus C- und H-Atomen aufgebaute mesomeriestabilisierte Carboniumionen und Carbanionen zu untersuchen. Derartige ionische Systeme entstehen aus ihren konjugaten Carbinolen oder Kohlenwasserstoffen besonders leicht, wenn der Übergang in die Ionen mit einem großen Gewinn an π -Energie verbunden ist. Schon 1931 wurde von E.HUECKEL ¹⁾ postuliert, daß bestimmte cyclisch-konjugierte Ionen sich in dieser Hinsicht außerordentlich hervorheben sollten. So ist heute jedem Chemiker aufgrund der HUECKEL-Regel z.B. die ausgeprägte Bildungstendenz des Cyclopentadienyl-Anions aus Cyclopentadien, der Tropylium-Ionen aus Cycloheptatrien oder der Cyclopropenylum-Ionen aus Cyclopropen verständlich:



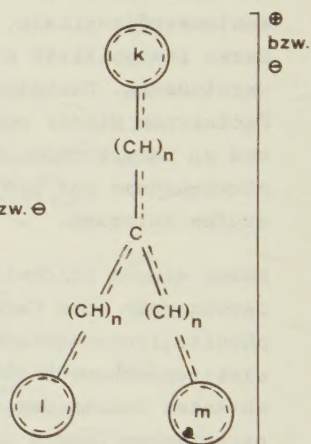
Durch geeignete Verknüpfung derartiger π -Elektronensysteme sollten nach theoretischen Abschätzungen ²⁾ besonders stabile Ionen des Typs 1 - 3 mit delokalisierten Ladungen entstehen:



1



2



3

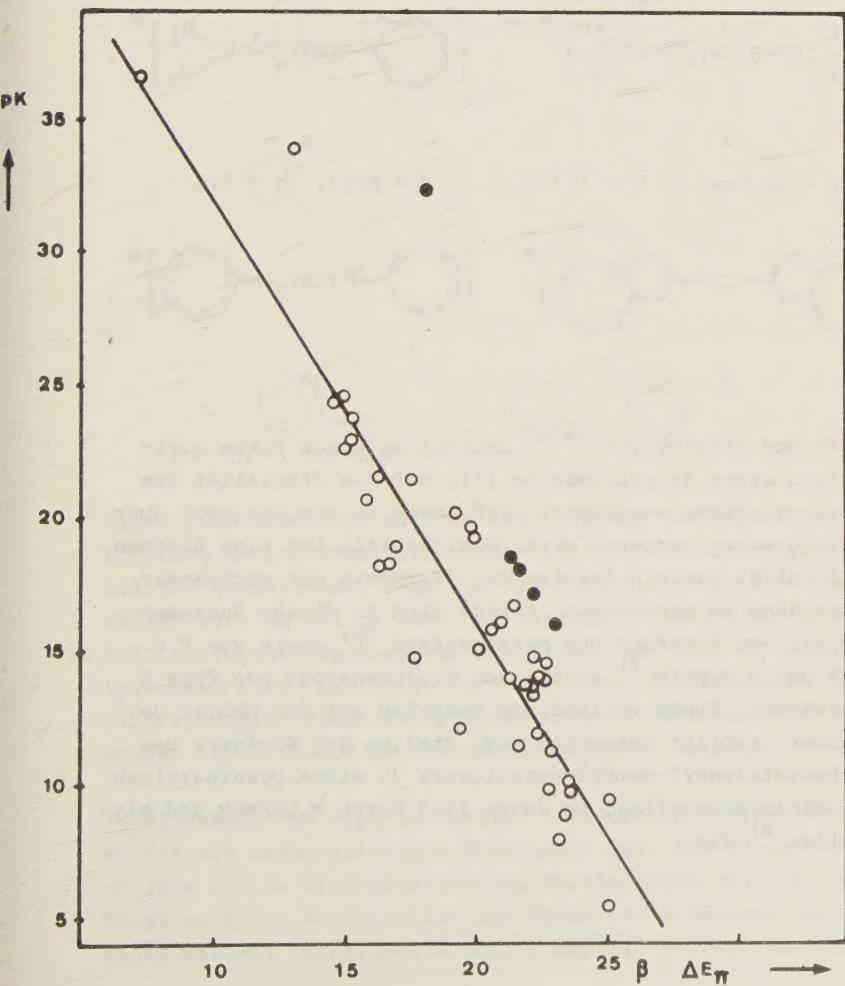
$$n = 1, 3, 5, \dots$$

$$\ominus : k, l, m = 5, 9, 13, \dots$$

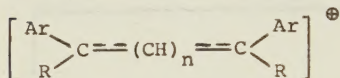
$$\oplus : k, l, m = 3, 7, 11, \dots$$

Carbanionen dieses Typs mit Benzoanaloga des Cyclopentadiens als endständige Gruppen entstehen aus den von R. KUHN und Mitarbeitern ³⁾ eingehend untersuchten "hochaciden" Kohlenwasserstoffen. Bei diesen Verbindungen ergaben sich befriedigende lineare Beziehungen zwischen physikalisch-chemischen Eigenschaften und Energiegrößen, die sich nach der einfachen HMO-Methode oder der SCF-MO-CNDO-Methode nach POPLE ⁴⁾ ergeben. Die Abbildung 1 läßt eine solche lineare Beziehung zwischen den pK -Werten der Kohlenwasserstoffe und ihren Delokalisierungsenergien (ΔE_{π}) erkennen:

Abbildung 1: pK-Werte von Kohlenwasserstoffen mit mesomerie-stabilisierten Carbanionen als Funktion des nach der HMO-Methode berechneten Gewinns an n-Elektronenenergie $\Delta E_{\pi} = E_{\pi b}(R^{\ominus}) - E_{\pi b}(RH)$.
 ● = Kohlenwasserstoffe mit starker sterischer Hinderung (bezogen auf 9-Phenyl-fluoren; pK=19.6)

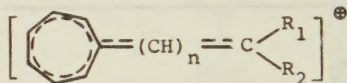


Vergleichbare systematische Untersuchungen sind in der Reihe analoger, nur aus C- und H-Atomen aufgebauter Carboniumionen bislang nicht durchgeführt worden. Nur wenige Vertreter dieser Körperklasse mit Phenyl- bzw. Tropyliumsystemen als stabilisierenden Resten sind bekannt (Formeln 4 - 7) ^{5,6)}, am längsten wohl die von K.HAFNER und Mitarbeitern ^{6a)} zuerst erhaltenen Aryl-polyenyl-Kationen des Typs 4.



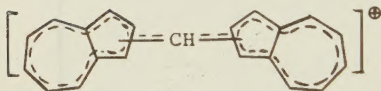
4

R = Ar bzw. H; n = 1,3,5

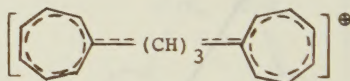


5

R = Aryl; n = 1,3



6

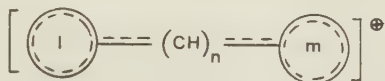


7

C.JUTZ und Mitarbeiter ^{5a-c)} zeigten an einer Serie aryl-substituierter Tropyliumsalze (5), daß die Stabilität des Tropyliumsystems vergrößert wird, wenn es vom Arylrest über Vinylengruppen getrennt wird. Gleichzeitig ist eine Abnahme der Acidität bzw. ein Anstieg der pK_s -Werte mit wachsender Kettenlänge zu beobachten. Ferner sind in diesem Zusammenhang die von K.HAFNER und Mitarbeitern ^{6b)} sowie von E.C. KIRBY und D.H.REID ⁷⁾ erhaltenen Azulenanaloga des Typs 6 zu erwähnen. Einen vorläufigen Abschluß auf dem Gebiet der Synthese stabiler Carboniumionen stellte die Synthese des Bis-heptafulvenyl-methyl-perchlorats 7, eines cyaninartigen Polymethinfarbstoffes, im Jahre 1963 durch K.HAFNER und Mitarbeiter ⁸⁾ dar.

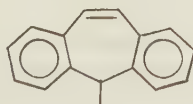
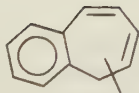
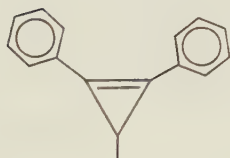
2. Problemstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, eine Reihe von Carboniumionen mit carbocyclischen Endgruppen (Cyclopropen-, Cycloheptatrien-, Benzocycloheptatrien- und Dibenzo[a,d]cycloheptatrien-Reste) des Typs 1a zu synthetisieren :



1a, $n=1,3,5$

1, m =



Diese Carboniumionen sollten sich infolge der günstigen Verknüpfung Kation-stabilisierender Reste durch eine hohe Stabilität auszeichnen. Faßt man die Carboniumionen als LEWIS-Säuren auf, so sollte sich die besondere Stabilität in deren Aciditätserniedrigung gegenüber den Stammionen oder in einer entsprechend hohen Basizität der konjugaten Pseudobasen (Carbinole) widerspiegeln. Diese Erwartungen sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch pK-Messungen überprüft werden.

Verbindungen des Typs 1a stellen kationische Polymethin-Farbstoffe mit carbocyclischen Endgruppen dar. Aus diesem Grunde sollten die zu synthetisierenden Verbindungen auf die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe hin eingehend untersucht werden. Insbesondere sollte geprüft werden, ob eine

Korrelation zwischen den nach HUECKEL berechneten Anregungsenergien und den längstwelligsten Absorptionsmaxima besteht.

3. Allgemeiner Teil

Im nachstehenden Teil soll ein Überblick über die Methoden zur experimentellen Bestimmung der Basizität allenartiger Kohlenwasserstoffe und Carbinole, den Zusammenhang zwischen Struktur der Carboniumionen und ihrer Basizität und die damit verbundenen theoretischen Modellvorstellungen gegeben werden. Außerdem müssen in diesem Rahmen im Hinblick auf ein besseres Verständnis des Nachfolgenden einige Definitionen und theoretische Ansätze vorab erläutert werden.

3.1. pK-Werte von Carboniumionen

Die relative Stabilität von Carboniumionen oder ihrer konjugaten Pseudobasen bzw. allenartigen Kohlenwasserstoffe kann ermittelt werden, indem die Lage des Gleichgewichtes einer der nachstehenden Reaktionen bestimmt wird:



Die Tendenz eines Carbinols (1) in ein Carboniumion überzugehen, wird durch die Gleichgewichtskonstante K_{abs} ("absolute Basizitäts-/Aciditätskonstante") beschrieben:

$$(3) \quad K_{\text{abs}} = \frac{a'_{\text{R}^{\oplus}} \cdot a'_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a'_{\text{ROH}} \cdot a'_{\text{H}_3\text{O}^{\oplus}}} = \frac{[\text{R}^{\oplus}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{ROH}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]} \cdot \frac{f'_{\text{R}^{\oplus}} \cdot f'_{\text{H}_2\text{O}}^2}{f'_{\text{ROH}} \cdot f'_{\text{H}_3\text{O}^{\oplus}}}$$

Dabei gibt a'_i die "absoluten Aktivitäten" der Substratteilchen i im Gleichgewicht an, die im Grenzfall eines "idealen"

Gaszustandes mit den Molfraktionen identisch wären. Unter f'_i versteht man die "absoluten" Aktivitätskoeffizienten, die alle Wechselwirkungen der Teilchen i untereinander und mit anderen Molekülen berücksichtigen sollen. pK_{abs} würde ein von speziellen Lösungsmittleigenschaften unabhängiges Maß der "inneren Acidität bzw. Basizität" darstellen.

Eine experimentelle Bestimmung von K_{abs} in der Gasphase ist jedoch bisher nicht möglich. Erst in neuester Zeit ⁹⁾ sind durch die Anwendung der Ionen-Cyclotron-Resonanzspektroskopie Konkurrenzreaktionen von einigen C-H-aciden Verbindungen in der Gasphase beobachtet worden, die eine relative Anordnung dieser Verbindungen entsprechend den absoluten Aciditäten ermöglichten. Es ergab sich dabei z.B. folgende Aciditätsreihe: Acetylaceton > Acetylamid > Cyanwasserstoff > Toluol > Wasser.

In kondensierten Phasen wird die Bestimmung von K_{abs} von vorneherein unmöglich, da infolge der Solvationen keine freien Ionen auftreten. Es werden nur konventionelle Aktivitäten solvatisierter Teilchen bestimmt, mit deren Hilfe die thermodynamische Gleichgewichtskonstante $K_{\text{R}}^{\oplus}$ definiert wird:

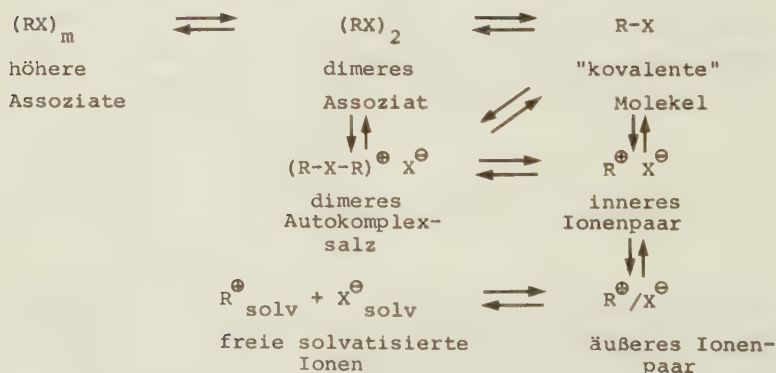
$$(4) \quad K_{\text{R}}^{\oplus} = \frac{a_{\text{R}}^{\oplus} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{ROH}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^{\oplus}}} = \frac{[\text{R}^{\oplus}][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{ROH}][\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]} \cdot \frac{f_{\text{R}}^{\oplus} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}^2}{f_{\text{ROH}} \cdot f_{\text{H}_3\text{O}^{\oplus}}}$$

Die konventionellen Aktivitätskoeffizienten f_i berücksichtigen die Wechselwirkung der gelösten Teilchen untereinander und werden in hoher Verdünnung gleich 1. Die Gl. (4) zeigt weiterhin, daß neben den Solvationerscheinungen bei Gleichgewichten des Typs 1 kein reiner Protonentransfer auftritt. Das Carboniumion reagiert hier direkt mit dem Lösungsmittel Wasser unter Bildung einer konjugaten Pseudobase. Der $pK_{\text{R}}^{\oplus}$ - Wert, zahlenmäßig identisch mit dem pH-Wert bei einem Carboniumion-Carbinol-Verhältnis von 1:1, ist durch die nachstehende Beziehung gegeben:

$$(5) \quad pK_R^{\oplus} = pH + \lg \frac{a_R^{\oplus}}{a_{ROH}} + \lg a_{H_2O}$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von den üblichen für Pseudobasen definierten Gleichgewichtskonstanten um den Wert $\lg a_{H_2O}$. In Unkenntnis der letztgenannten Größe muß bei experimentellen $pK_R^{\oplus}$ -Bestimmungen dieser Term nach Möglichkeit konstant gehalten werden. Dadurch gelingt es, vergleichbare Relativwerte der Stabilität einzelner Carboniumionen zu erhalten.

Daneben müssen bei der experimentellen $pK_R^{\oplus}$ -Wert-Bestimmung in Lösungen Solvationserscheinungen berücksichtigt werden. Es können nach H.F.EBEL¹⁰⁾ bei Salzen in einem Lösungsmittel verschiedenartige Wechselwirkungen der Ionen untereinander und mit dem Lösungsmittel auftreten, wenn aus einem undissoziierten Salz $(RX)_m$ freie solvatisierte Ionen $R^{\oplus}_{solv}$ und $X^{\ominus}_{solv}$ entstehen :



Die gesamte freie Reaktionsenthalpie $\Delta G(T)$ ist als Summe der freien Reaktionsenthalpie $\Delta G_g(T)$ in der Gasphase und der Änderung der freien Solvationsenergie $\Delta G_{solv}(T)$ definiert :

$$(6) \quad \Delta G(T) = \Delta G_g(T) - \Delta G_{solv}(T)$$

Die Gl. (6) erfaßt den Einfluß des Lösungsmittels auf die Beziehung zwischen pK_{abs} und $pK_{\text{R}}^{\oplus}$ -Werten. Eine absolute Bestimmung von ΔG_{solv} ist bei organischen Reaktionen nicht möglich, obwohl gewisse Anteile von ΔG_{solv} abgeschätzt werden können ¹¹⁾. Die freien Solvatationsenergien stellen zu komplexe Größen dar, die je nach Substanz und Lösungsmittelseigenschaften bezüglich der Richt-, Induktions-, Dispersions-, Wasserstoffbrückenbindungs- und Ladungsübertragungskräfte variabel sind.

Der für die Gasphase gültige Zusammenhang zwischen der "absoluten" Gleichgewichtskonstanten K_{abs} und der Änderung der freien Energie ΔG_{g} wird durch die VAN'T HOFFsche Gleichung beschrieben :

$$(7) \quad -RT \cdot \ln K_{\text{abs}} = \Delta G_{\text{g}}(T) = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT - T \cdot \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT$$

ΔH_0 stellt die Reaktionsenthalpie am absoluten Nullpunkt und ΔC_p die Differenz der Molwärmern dar.

Diese Beziehung läßt sich dann auf thermodynamische Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{R}}^{\oplus}$ übertragen, wenn der Ausdruck $\Delta G_{\text{solv}}(T)$ konstant oder vernachlässigbar klein wird :

$$(8) \quad pK_{\text{R}}^{\oplus} - pK_{\text{abs}} = - \frac{1}{RT} \cdot \Delta G_{\text{solv}}(T)$$

Bei strukturverwandten Carboniumionen sollten die Wechselwirkungen des Ions und der konjugaten Systeme (Allene bzw. Carbinole) mit dem Lösungsmittel vergleichbar sein. Werden die pK -Messungen unter gleichen Bedingungen ausgeführt, kann der Term $\Delta G_{\text{solv}}(T)$ in Gl. (7) daher als konstant angesehen werden. Unter diesen Bedingungen kann man erwarten, daß die absoluten und die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten miteinander korrelieren.

3.2. Bestimmung der pK-Werte von Carboniumionen bzw. Carbinolen

Die Basizität von Carbinolen bzw. die Acidität von Carboniumionen kann nach Gl. 5

$$(5) \quad pK = pH + \lg \frac{[R^{\oplus}]}{[ROH]}$$

durch potentiometrische pH-Bestimmung bei einem Carboniumionen-Carbinol-Verhältnis von 1 : 1 ermittelt werden. Aus historischen Gründen bezieht man die pK-Werte von Säuren oder Basen auf Wasser. Eine pK-Bestimmung von Carboniumionen oder Carbinolen in Wasser setzt aber eine ausreichende Löslichkeit dieser Spezies voraus. Neben ihrer geringen Löslichkeit in Wasser sind die meisten Carbinole zu schwache Basen und werden nur in acideren Medien als Wasser in meßbarem Umfange protoniert. Aus diesen Gründen bestimmt man die pK-Werte in anderen Lösungsmittelsystemen. Die auf diese Weise gewonnenen pK-Werte können nur für ein Lösungsmittelsystem untereinander verglichen werden. Will man diese relativen pK-Werte auf den thermodynamischen Standard Wasser beziehen, kann man sie mit Hilfe des Indikatorsystems nach HAMMETT ^{12,13)} transformieren, indem man schrittweise unter Benutzung stärker basischer Indikatoren von stark aciden Medien auf Wasser übergeht. Das Verfahren soll am Beispiel eines ungeladenen Indikators (In) erläutert werden, für den das nachstehende protolytische Gleichgewicht gilt:

$$(9) \quad K_a = \frac{a_{H^{\oplus}} \cdot a_{In}}{a_{HIn^{\oplus}}} = \frac{a_{H^{\oplus}} \cdot f_{In}}{f_{HIn^{\oplus}}} \cdot \frac{[In]}{[HIn^{\oplus}]}$$

(a_i = Aktivitäten, f_i = Aktivitätskoeffizienten)

Das Konzentrationsverhältnis $[In] / [HIn^{\oplus}]$ läßt sich photometrisch dadurch bestimmen, daß in den Elektronenspektren des neutralen und protonierten Indikators unterschiedliche

Absorptionen auftreten. Definiert man den Ausdruck $a_{H^+} \cdot f_{In} / f_{HIn^+}$ als H_O , so ergibt sich bei Verwendung verschiedener Indikatoren eine H_O -Skala, die die Acidität des betreffenden Mediums charakterisiert :

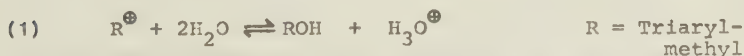
$$(10) \quad pK_a = H_O + \lg \frac{[HIn^+]}{[In]}$$

Für den Grenzfall bei unendlicher Verdünnung in Wasser nimmt die Gl. 10 eine der Gl. 5 entsprechende Form an und der H_O -Wert wird mit dem pH-Wert identisch :

$$(11) \quad pK_a = -\lg a_{H^+} + \lg \frac{[HIn^+]}{[In]} = pH + \lg \frac{[HIn^+]}{[In]}$$

Die H_O -Skala kann daher als eine Ausdehnung der pH-Skala zu stärker sauren Medien betrachtet werden. Einen Anschluß der H_O -Skala an die pH-Skala gelingt mit Hilfe von Indikatoren, deren Acidität sowohl in Wasser als auch in dem betreffenden Lösungsmittelsystem bestimmt werden kann. Der pK-Wert dieser Indikatoren in Wasser kann unter Verwendung von Gl. (11) bestimmt werden. Dieser Wert wird in Gl. (10) eingesetzt und ergibt bei Halbneutralisation den entsprechenden H_O -Wert in dem stärker sauren Medium. Es wird dabei allerdings vorausgesetzt, daß das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten in Gl. (9) und (11) unverändert bleibt.

Nach GOLD und HAWES ¹⁵⁾ wird beispielsweise das Schwefelsäure/Wasser-System mit Hilfe von Pseudobasen des Triphenylcarbinol-Typs durch H_O -Werte charakterisiert. Bei den protolytischen Gleichgewichten dieser Basen (Gl. 1)



muß beachtet werden, daß die Aktivität des Wassers in die Beziehung 12 eingeht :

$$(12) \quad H_O + \lg H_2O = -pK_{ROH} + \lg \frac{[ROH]}{[R^+]}$$

Man kann hier analog zu den H_O -Funktionen J_O -Funktionen ^{14,15)} definieren :

$$(13) \quad J_O = H_O + \lg H_2O = -pK_{ROH} + \lg \frac{[ROH]}{[R^{\oplus}]}$$

Derartige J_O -skalen wurden von A.M.LOWEN, M.A. MURRAY und G.WILLIAMS ¹⁴⁾, von GOLD und B.M.V.HAMES ¹⁵⁾ und von N.C.DENO, J.J.JARUZELSKI und A.SCHRIESHEIM ¹⁶⁾ angegeben.

Man kann also den unbekannten pK-Wert eines schwach-basischen Carbinols in aciden Medien dadurch bestimmen, daß man auf photometrischem Wege diejenige Lösungsmittelkonzentration feststellt, bei der das Carbinol zur Hälfte in das Carboniumion überführt wird. Bei Kenntnis des dieser Lösungsmittelkonzentration zuzuordnenden H_O bzw. J_O -Wertes kann nach Gl.13 der pK_{ROH} -Wert des Carbinols errechnet werden.

Relative pK-Werte kann man dadurch erhalten, daß man auf photometrischem Wege das Bildungsverhältnis von Carbonium-Ionen aus zwei Carbinolen bei Einwirkung von Säure bestimmt. Durch schrittweisen Vergleich von Carbinolen kann man mit Hilfe von Indikatoren schließlich bei Kenntnis eines pK-Wertes einer Bezugssubstanz in Wasser eine relative pK-Skala aufstellen. In dieser Arbeit wird das Tropyliumion als Bezugssystem gewählt.

Nach dem allgemeinen Schema (Gl. 14)



kann man die relative Bildungstendenz eines Carboniumions aus einem Kohlenwasserstoff durch einen Hydridionen-Austausch bestimmen. Praktisch läßt man in einem inerten Lösungsmittel einen Kohlenwasserstoff R_1H mit der äquimolaren Menge eines Carboniumsalzes reagieren und bestimmt auf photometrischem Wege Konzentrationsänderungen der Kohlenwasserstoffe bzw. der Carboniumionen. Man erhält auf diese Weise die folgende relative Basizitätsskala ¹⁷⁾: Tropylium > Diphenylcyclopropenylum > Perinaphthalenium > Trianisyl-methyl > Triphenyl-methyl.

Tabelle 1 : $pK_R^{\oplus}$ -Werte von Carboniumionen. Die pK_W -Werte sind bei Tropyliumionen auf pK_W des Tropyliumions, im Falle der Cyclopropenyliumionen auf pK_W von Triphenyl-cyclopropenylium bezogen.

Nr.	Carboniumion	pK_W	$pK_R^{\oplus}$	Lösungs- mittel	Lit.
8	Fluorenylium	-13,26	-14,0	a	16
9	Diphenyl-methyl	-12,56	-13,3	a	18
10	Tribenzo-tropylium	- 6,66	- 7,4	a	19,20
11	Triphenyl-methyl	- 5,87	- 6,63	a	18
12	Cyclopropenylium	- 6,30	- 6,30	d	21
13	5-Phenyl-dibenzo [a.d]= tropylium	- 4,96	- 5,70	a	18,22,23
14	Dibenzo [a.c]tropylium	- 2,96 - 2,16	- 3,7 - 2,9	a a	24 25
15	Dibenzo [a.d]tropylium	- 1,16	- 1,9	a	25
16	Diphenyl-cyclopropenylium	- 0,29	- 0,67	c	26
17	Naphtho[2.3-a]tropylium	+ 1,04	+ 0,3	a	25
18	Methyl-phenyl-cyclo- propenylium	+ 1,0	+ 1,0	-	27
19	Benzo-tropylium	+ 2,44	+ 1,7	a	25
20	Naphtho[2.1-a]tropylium	+ 2,94	+ 2,2	a	25
21	β -Phenyl-äthynyl-tropylium	+ 2,4	+ 2,4	b	5a
22	Dipropyl-cyclopropenylium	+ 2,76	+ 2,68	c	21
23	Triphenyl-cyclopropenyl- lium	+ 3,18	+ 3,18	b	21
24	β -(m-Biphenyl)-äthenyl- tropylium	+ 4,26	+ 3,52	c	5a
25	β -(p-Biphenyl)-äthenyl- tropylium	+ 4,44	+ 3,70	c	5a
26	β -(9-Anthryl)-vinyl- tropylium	+ 4,58	+ 3,74	c	5b
27	β -Naphthyl-tropylium	+ 4,60	+ 3,76	c	5a
28	Propyl-diphenyl-cyclo- propenylium	+ 4,54	+ 3,80	e	21
29	β -(1-Naphthyl)-äthenyl- tropylium	+ 4,58	+ 3,84	c	5b

Fortsetzung der Tab. 1

Nr.	Carboniumion	pK_w	$pK_R^\oplus$	Lösungs- mittel	Lit.
30	Phenyl-tropylium	+4,61	+3,87	c	5b
31	Tropylium	+4,75	+4,01	c	5a,5b
32	β -(2-Naphthyl)-tropylium	+4,78	+4,03	c	5b
33	Styryl-tropylium	+4,87	+4,13	c	5c
34	β , β -Diphenyl-äthenyl-tropylium	+4,97	+4,23	c	5b
35	4,4-Diphenyl-butadienyl-tropylium	+5,09	+4,35	c	5b
36	6,6-Diphenyl-hexatrienyl-tropylium	+5,30	+4,56	c	5b
37	4-Phenyl-butadienyl-tropylium	+5,44	+4,70	c	5c
38	Tri-t-butyl-cyclopropen-ylum	+6,68	+6,6	c	74
39	t-Butyl-tropylium	+6,75	+6,0		27
40	Tri-propyl-cyclopropenylium	+7,28	+7,2	c	21

- a) in H_2SO_4 bestimmt und auf H_2O bezogen.
 b) auf Wasser bezogen und in Wasser bestimmt.
 c) in Acetonitril/Wasser, 1:1 bestimmt.
 d) $pK_R^\oplus$ -Werte durch Extrapolation aus $pK_R^\oplus$ -Werten von tri-substituierten Cyclopropenylium-Kationen erhalten.
 e) in 23-proz. wässrigem Äthanol bestimmt.
 f) in 6-proz. wässrigem Äthanol bestimmt.

3.3 Berechenbare molekulare Energiegrößen und pK-Werte

Ziel der Theorie ist es, qualitative und - so weit möglich - quantitative Beziehungen zwischen Molekülstruktur und Eigenschaften eines Moleküls herzustellen. Für von allenartigen Kohlenwasserstoffen oder Carbinolen abgeleitete Carboniumionen müssen in dem hier zur Diskussion stehenden Zusammenhang auf der Grundlage eines Molekülmodells Energiegrößen berechnet werden, die mit den experimentell beobachteten pK-Werten in Beziehung gesetzt werden können. Dabei ist zu beachten, daß die nach der hier angewendeten einfachen HMO-Theorie errechneten Energiegrößen nur mit den "absoluten" Gleichgewichtskonstanten K_{abs} der Systeme korrelierbar sind.

Der Zusammenhang zwischen K_{abs} der Systeme und der freien Reaktionsenthalpie ΔG_g ist nach Gl.7 durch die VAN'T HOFF'sche Gleichung gegeben:

$$(7) \quad -RT \cdot \ln K_{\text{abs}} = \Delta G_g(T) = \Delta H_0 + \int_0^T C_p \cdot dT + T \int_0^T \frac{C_p}{T} \cdot dT$$

Theoretische Abschätzungen nach der einfachen HÜCKEL-Theorie beziehen sich auf ein Molekül am absoluten Nullpunkt, so daß $\Delta H_0 = \Delta G_0$ gilt. Die berechneten ΔH_0 -Werte stellen nur dann eine gute Näherung für $\Delta G(T)$ dar, wenn sich die beiden letzten Terme in Gl.7 teilweise kompensieren oder ihre Summe annähernd konstant ist. Man hat berechnete Anhaltspunkte dafür, daß dies teilweise der Fall ist²⁹⁾. Zwischen pK_{abs} und ΔH_0 besteht dann folgende gegenüber der Gl.7 stark vereinfachte Beziehung :

$$(15) \quad -RT \cdot \ln K_{\text{abs}} = \Delta H_0 + \text{const.}$$

Wenn man die konstanten Enthalpiewerte für $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ und H_2O , die in ΔH_0 eingehen, in die Konstante der Gl.15 einbezieht, verbleibt als bestimmende Größe für ΔH_0 die Differenz der totalen Bindungsenergie zwischen Carbinol bzw. Allen und dem Carboniumion:

$$(16) \quad \Delta H_0 = E_b(R^{\oplus}) - E_b(\text{ROH}) \text{ bzw. } = E_b(R^{\oplus}) - E_b(\text{Allen})$$

Die Bindungsenergien der hier betrachteten Moleküle lassen sich nicht ohne weiteres angeben, obwohl es nach halb-empirischen SCF-MO-Methoden⁴⁾ bereits möglich ist, an kleineren Molekülen totale Bindungsenergien unter Einbeziehung aller Valenzelektronen zu berechnen. In einer vereinfachenden Betrachtungsweise kann man sich die totale Bindungsenergie eines π -Elektronenmoleküls aus der totalen σ -Bindungsenergie $E_{\sigma b}$ und der totalen π -Bindungsenergie $E_{\pi b}$ zusammengesetzt denken :

$$(17) \quad E_b = E_{\sigma b} + E_{\pi b}$$

Damit erhält die Gleichung (18) folgende Form:

$$(18) \quad \Delta H_o = \left[E_{\pi b}(R^{\oplus}) - E_{\pi b}(ROH) \right] + \left[E_{\sigma b}(R^{\oplus}) - E_{\sigma b}(ROH) \right]$$

Wenn man annimmt, daß bei der Bildung eines Carboniumions aus seinem konjugaten System der Wechsel der σ -Bindungsenergien in der Gl.(18) stets gleich bleibt, kann die jeweilige Änderung der σ -Bindungsenergie als konstant angesehen werden. Es gilt dann durch Zusammenfassung der Gl.(15) und (18) folgende Beziehung:

$$(19) \quad pK_{abs} = a \cdot \left[E_{\pi b}(R^{\oplus}) - E_{\pi b}(ROH) \right] + b$$

wobei a eine temperaturabhängige Konstante und b eine dimensionslose Größe bedeuten.

Unter diesen Voraussetzungen ist also in diesem Falle eines Carbonium-Carbinol-Gleichgewichtes zwischen pK_{abs} und der totalen π -Bindungsenergie-Differenz $E_{\pi}(\text{Kation}) - E_{\pi}(\text{Carbinol})$ eine lineare Beziehung zu erwarten.

Die einfache HMO-Methode setzt durch Vernachlässigung von Wechselwirkungen zwischen σ - und π -Elektronen die totale π -Bindungsenergie gleich der π -Energie $E_{\pi}^{30)}$. Diese drastische Vereinfachung schließt zusätzlich zu den bereits angegebenen Näherungen die vereinfachenden Annahmen der HMO-Theorie ein : keine Überlappung benachbarter Atomorbitale, gleiches

Coulombintegral für alle Atome, gleiches Resonanzintegral für alle Bindungen, Vernachlässigung der H-Atome am π -Bindungsgerüst, der Elektronenwechselwirkungen und sterischer Effekte. Man erhält schließlich aus den Berechnungen die π -Elektronenenergiedifferenz zwischen Carboniumion und den konjugaten Systemen als Produkt einer dimensionslosen Zahl ΔE_{π} mit einem Energieparameter β , der dem jeweiligen Problem angepaßt werden muß :

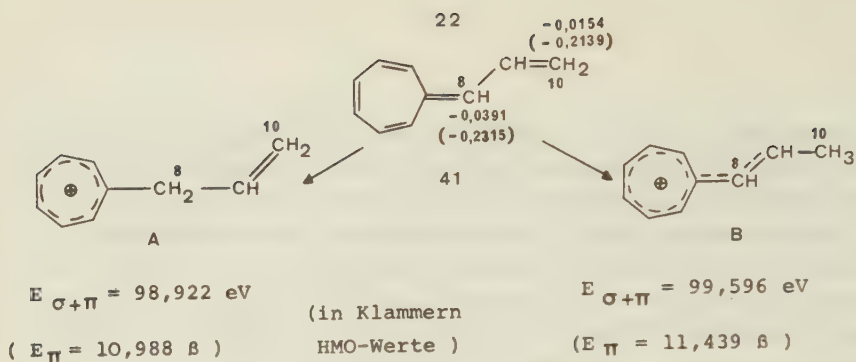
$$(20) \quad pK_{\text{abs}} = \left[E_{\pi}(R^{\oplus}) - E_{\pi}(\text{ROH}) \right] \cdot a \cdot \beta + b = a' \cdot \Delta E_{\pi} \beta + b = A_r^{\oplus}$$

(a, b, a' = empirische Konstanten)

Ein Carboniumion ist um so schwächer acid - das entsprechende Carbinol um so basischer - je größer der ΔE_{π} -Wert ist. Dieser Wert ist nach E.HEILBRONNER und Mitarbeitern²⁰⁾ mit der sogenannten optimalen Atomlokalisierungsenergie $A_{\text{opt}}^{\oplus}$ gleichzusetzen. Dieser Wert gibt jenen Verlust an π -Energie an, den das Carboniumion beim Übergang in das konjugate stabilste kovalente System (Carbinol bzw. Allen) erleidet. Das Formulieren von herkömmlichen "Resonanzstrukturen" und deren Abzählen genügt im allgemeinen nicht für Aussagen über die relative Stabilität komplizierter aufgebauter nicht-alternierender π -Systeme. Deshalb muß die Energie des stabilsten konjugaten Systems auf der Grundlage einer LCAO-MO-Berechnung ermittelt werden. Die niedrigste resultierende Atomlokalisierungsenergie $A_{\text{opt}}^{\oplus}$ wird dann als diejenige Größe herangezogen, die mit dem pK_{abs} -Wert des Carbonium-Systems korrelierbar ist.

Neuere, verbesserte Rechenverfahren auf der Grundlage der LCAO-MO-SCF-Methode³¹⁾, einer halb-empirischen Methode, die die Bindungslängen der Systeme mitberücksichtigt, liefern mit bisher noch nicht erreichter Präzision atomare Bildungswärmen und Resonanzenergien. Zugleich sind mit den berechneten Bindungslängen die σ -Bindungsenergien und damit die σ -Bindungsenergiedifferenzen zugänglich.

So zeigen die Untersuchungen von LO und WHITEHEAD³²⁾ am Beispiel der Protonierung von 8-Vinyl-heptafulven⁽⁴¹⁾, daß sich



durch die Berücksichtigung der δ -Bindungsenergie­differenz keine prinzipiell andere Voraussagen über die Produktbildung ergeben als nach der einfachen HMO-Methode. Das Formelbild zeigt, daß die Protonierung entweder am Zentrum 8 oder 10 der exocyclischen Kette an 41 erfolgen kann. Die sich nach beiden Rechenmethoden ergebenden π -Elektronenladungen zeigen, daß sich bei einer kinetisch kontrollierten Reaktion jeweils das Produkt A bilden würde. Eine thermodynamisch-kontrollierte Protonierung ergibt in beiden Fällen das Kation B. Die π -Energiedifferenz zwischen A und B nach der einfachen HMO-Methode von 0,451 $\text{\AA}$ oder ca. 9,1 kcal/Mol (1 $\text{\AA}$ = 20 kcal) zeigt, daß bei einer Protonierung von 41 das Produkt B energetisch begünstigter ist. Zum gleichen Ergebnis kommt die Berechnung unter Einbeziehung der $\delta + \pi$ -Energien. Hier ist das Carboniumion B das um 15,5 kcal, Mol (99,569 eV gegenüber 98,922 eV) stabilere. Beide Rechenarten führen also zu den gleichen Aussagen bezüglich der Protonierungsrichtung, obwohl - für quantitative Untersuchungen entscheidende - unterschiedliche Energiedifferenzen zwischen A und B resultieren.

Wenn in dieser Arbeit trotzdem die einfache HMO-Methode zur Anwendung kommt, dann deshalb, weil die berechneten ΔH_o -Werte praktisch nur mit den thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten $K_R^\oplus$ und nicht mit der "inneren" Acidität bzw. Basizität - die sich am besten in K_{abs} widerspiegelt - korrelierbar sind. Eine solche Korrelation ist zu erwarten unter Bedingungen, die im voranstehenden Abschnitt erörtert wurden (vgl. S. 13) und sollte von folgender analytischer Form sein :

$$(21) \quad pK_R^\oplus = a(\Delta E_\pi) \cdot \text{\AA} + b$$

Die Konstanten a und b sind dabei nicht mit denen in Gl.20 identisch.

Zusammengefaßt enthält die Gl. 21 folgende drastische Vereinfachungen :

- 1) Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G_g(T)$ wird durch die Reaktionsenthalpie ΔH_0 bei $T = 0$ angenähert.
- 2) Die freie Solvatationsenergie G_{solv} wird bei strukturverwandten Systemen im gleichen Lösungsmittelsystem als konstant angesehen.
- 3) Die Aktivität des Wassers ($\lg a_{H_2O}$) wird bei genügendem Überschuß an Wasser und bei gleichen Lösungsmittelsystemen als konstant angesehen.
- 4) Bei Carboniumionen mit ausgedehnten π -Elektronensystemen wird ΔH_0 der Änderung der π -Bindungsenergie proportional angesetzt, die beim Übergang der Carboniumionen in die konjugaten Systeme auftritt (optimale Atomlokalisierungsenergie $A_{opt}^{\oplus}$).
- 5) Die Änderung der π -Bindungsenergie wird mit der nach der einfachen HMO-Methode berechneten Änderung der π -Energie gleichgesetzt.

In der Tabelle 2 sind die im Rahmen dieser Arbeit interessierenden Gesamt- π -Energien der Carboniumionen angegeben. Weiterhin enthält die Tabelle die π -Energiedifferenzen zwischen Carboniumion und Carbinol bzw. Allen.

Tabelle 2 : Totale π -Energien von Carboniumionen, π -Energiedifferenzen des Übergangs: Carboniumion in Carbinol, bzw. in einen allenartigen Kohlenwasserstoff ($A_{\text{opt}}^{\oplus}$ bzw. ΔE_{π} , Allen). Die Berechnungen erfolgten nach der einfachen HMO-Methode. Die Literaturstellen beziehen sich auf die experimentellen Darstellungen einiger Carboniumionen.

Nr.	Carboniumionen	$E_{\pi}(R^{\oplus})$ (B)	$A_{\text{opt}}^{\oplus}$	ΔE_{π} , Allen	Lit.
31	Tropylium	8.9879	2.000	-	25
19	Benzo-tropylium	14.7040	1.772	-	25
14	Dibenzo [a.c] tropylium	20.4664	1.646	-	25
15	Dibenzo [a.d] tropylium	20.4217	1.544	-	25
20	Naphtho [1.2-a] tropylium	20.4740	1.830	-	25
17	Naphtho [2.3-a] tropylium	20.3456	1.724	-	25
10	Tribenzo-tropylium	26.2325	1.455	-	25
42	8-(Heptafulvenyl)-tropylium	19.9819	1.9462	-0.0141	
7	Bis-heptafulvenyl-methyl	22.1888	1.9415	-0.3827	
43	8-(2.3-Benzoheptafulven-1-yl) tropylium	25.4519	1.9156	-0.4050	
44	12-(Dibenzo [a.d] heptafulven-5-yl)-tropylium	31.2787	1.9216	-0.4477	
45	10-(Fluoren-9-yl)-tropylium	28.7061	1.8591	-0.5156	
46	Tris-8.8.8-(heptafulven-1-yl)-methyl	32.7775	1.9448	-	
47	12-(2.3-Benzoheptafulven-(1)-yl)-(1)-2.3-benzotropylium	31.2457	1.8755	-0.4721	
48	12-(4.5-Benzoheptafulven-(1)-yl)-(1)-2.3-benzotropylium	31.2298	1.8763	-0.4652	
49	12-(4.5-Benzoheptafulven-1-yl)-(1)-4.5-benzotropylium	31.2137		-0.4585	
50	Bis-(2.3-benzoheptafulvenyl)-methyl	32.1376	1.8677	-2.1451	
51	12-(Dibenzo [a.d] heptafulven-5-yl)-5-dibenzo-[a.d] tropylium	42.8544	2.2481	-0.6024	

Fortsetzung der Tab. 2

Nr.	Carboniumion	$E_{\pi}(R^{\oplus})$	$A_{opt}^{\oplus}$	$\Delta E_{\pi'}$ Allen	Lit
52	Bis-(dibenzo[a.d] hepta-fulven-5-yl)-methyl	45,3972	1.9403	-0.6058	
53	10-(Fluoren-9-yl)-dibenzo-[a.d]tropylium	40.2157	2.1043	-0.7364	
54	Triafulvenyl-cyclo-propenylium	9.6272	2.0780	-0.2976	
55	4-(2.3-Diphenylcyclo-propen-1-yl)-2.3-diphenyl-cyclopropenylium	43.2492	2.3832	-0.3344	
56	Bis-(triafulvenyl)-methyl	12.1541	2.0426	-0.3576	
57	Bis-(2.3-diphenyl-cyclopropenyl)-methyl	45.7814	2.1977	+0.1311	
58	Triafulvenyl-tropylium	14.6272	1.9608	-0.3332	
59	2.3-Diphenyltria-fulvenyl-tropylium	31.4424	1.9575	-0.3474	
60	12-(2.3-Benzoheptafulven-1-yl)-cyclopropenylium	20.4359	1.9312	-0.3854	
61	12-(2.3-Benzoheptafulven-1-yl)-2.3-diphenyl-cyclopropenylium	37.2502	2.3404	-0.4005	
62	4-Bis-(2.3-Benzohepta-fulven-1-yl)-butadienyl-methyl	36.3288	1.8624	-0.5188	
12	Cyclopropenylium		2.000	-	26
16	Diphenyl-cyclopropenylium	20.8813	1.903	-	26
23	Triphenyl-cyclopropenylium	29.1872	2.309	-	21
11	Triphenylmethyl	25.800	1.800	-	
63	12-(Dibenzo[a.d] hepta-fulven-5-yl)-cyclopropenylium	26.2628	1.9881	-0.4280	
64	8-Vinyl-8-heptafulvenyl-tropylium	22.1391	1.9559	-	
65	Tris-(benzohepta-fulvenyl)-methyl	49.4216	1.8449	-	
37	4-Phenyl-butadienyl-tropylium	22.4326	1.8516	-0.4976 -0.5728	
66	1.10.11-Benzoheptalenylium	20.3054	1.8816	-	33
6	1-Azulenyl-azulenium	28.4281	1.7011	-	7

3.4 Übersicht über Korrelationen zwischen $pK_R^\oplus$ -Werten und HMO-Berechnungen

E.HEILBRONNER und Mitarbeiter^{20,25)} waren die ersten, die die pK -Werte von Carboniumionen mit Hilfe der einfachen HMO-Methode interpretiert haben. Sie fanden eine lineare Regression zwischen den $pK_R^\oplus$ -Werten benzologer Tropylium-Ionen und den entsprechenden optimalen Atomlokalisierungsenergien $A_{opt}^\oplus$ (vgl.S.21). Die Tabelle 3 und die Abbildung 2 zeigen, daß mit zunehmender Benzoanellierung die Acidität der Carboniumionen ansteigt :

Tabelle 3 : Vergleich der experimentellen $pK_R^\oplus$ -Werte mit den berechneten optimalen Atomlokalisierungsenergien $A_{opt}^\oplus$ von benzologen Tropylium-Ionen^{20,25)}

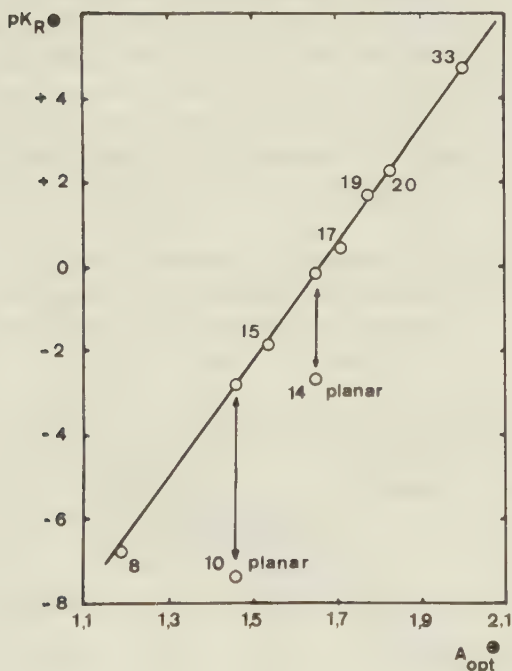
Nr.	Carboniumionen	$pK_R^\oplus$ a)	$A_{opt}^\oplus$ b)
31	Tropylium	+4,75	2,000
19	Benzotropylium	+1,7	1,772
20	Naphtho[2,1-a] tropylium	+2,2	1,830
17	Naphtho[2,3-a] tropylium	+0,3	1,724
15	Dibenzo[a.d] tropylium	-1,9	1,544 c)
14	Dibenzo[a.c] tropylium	-2,9	1,646 c)
10	Tribenzotropylium	-7,4	1,455 c)

a = pK -Wert bezogen auf Wasser

b = $A_{opt}^\oplus = E_{\pi}(R^\oplus) - E_{\pi}(ROH)$

c = Berechnet für die planaren Systeme

Abbildung 2 : Regression der $pK_R^\oplus$ -Werte von benzoligen Tropyliumionen auf den entsprechenden optimalen Atomlokalisierungsenergien $A_{opt}^\oplus$;
 $pK_R^\oplus = 13,81 (A_{opt}^\oplus) - 23,04$; Standardabweichung $s = 0,28$ pK-Einheiten.



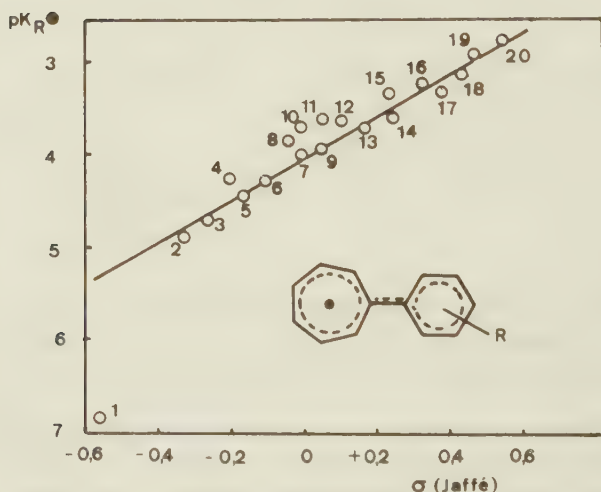
Man erkennt weiterhin, daß eine Einschränkung der Koplanarität der Carboniumionen 10 und 14 mit einer Aciditätssteigerung verbunden ist.

Die Acidität des Tropyliumionen-Systems läßt sich allgemein durch den Einfluß von Substituenten verändern, was durch eine HAMMETT- Beziehung wiedergegeben werden kann. Diese Zusammenhänge konnten C.JUTZ und Mitarbeiter ^{5 a-c)} an einer Reihe von verschiedenen substituierten Aryl-tropylium-Ionen zeigen :

$$(22) \quad pK_R^\oplus = pK_O - \rho \cdot \sigma \quad (\rho = +2,4)$$

Der positive ρ -Wert läßt erkennen, daß Elektronen-liefernde Substituenten die Acidität des Phenyl-tropylium-Ions vermindern und Elektronen-anziehende die Acidität vergrößern (vgl. Abb. 3). Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß eine Phenylsubstitution des Tropyliumions zunächst mit einer Aciditätsverminderung verbunden ist. Eine Erklärung dafür ist die Verdrillung der Ebenen des Benzol- und des Siebenringsystems um etwa $45-50^\circ$ ^{5c)}. Werden die Arylreste durch eine wachsende Anzahl an Doppelbindungen vom Tropyliumgrundgerüst abgetrennt, vermindert sich der Substituenteneinfluß, und man beobachtet ein Ansteigen der pK -Werte.

Abbildung 3 : Zusammenhang zwischen $pK_{R^\oplus}$ -Werten von substituierten Phenyl-tropyliumionen und der JAFFE-schen σ -Konstanten ^{5b,c)} für $pK_{R^\oplus} = pK_0 - \rho \cdot \sigma$ ($\rho = +2,4$)



Reste R in Phenyl-tropylium-Ionen :

- 1) p- $N(CH_3)_2$, 2) p-OH, 3) p- OCH_3 , 4) p- $C(CH_3)_3$, 5) p- CH_3 , 6) p-NH-CO- C_6H_5 , 7) p-S- CH_3 , 8) m- CH_3 , 9) H, 10) p- C_6H_5 , 11) p-F, 12) m- OCH_3 , 13) 2-Naphthyl anstelle von Phenyl, 14) m-Ph, 15) p-Cl, 16) p-Br, 17) m-F, 18) m-Cl, 19) m-Br, 20) m- CF_3

In ähnlicher Weise wie das Tropyliumsystem reagiert das Cyclopropenylm-Kation in einer elektrophilen Substitutionsreaktion mit Wasser, wobei die korrespondierenden Cyclopropenole entstehen. Der die Lage des Gleichgewichtes charakterisierende $pK_R^\oplus$ -Wert steht nach Untersuchungen von R. BRESLOW und Mitarbeitern ³⁴⁾ in einem linearen Zusammenhang zu den Atomlokalisierungsenergien (vgl. Tab.4). Hier ist - abgesehen von der Verdrillung der Phenylreste aus der Ebene ³⁵⁾ des Cyclopropenylm-Systems um etwa $30-40^\circ$ - der stabilisierende Einfluß der aromatischen Reste auf das konjugate System stärker als auf das Kation. Der Einfluß von Alkylgruppen auf die Stabilität von Cyclopropenylm-Ionen ist daran zu erkennen, daß Triphenyl-cyclopropenylm-Ionen bei pH 3 stabil sind, während Tripropyl-cyclopropenylm-Ionen noch bei pH 7 vorliegen.

Tabelle 4 : Substituenten-Einfluß auf die Lage des Cyclopropenylm-Cyclopropenol-Gleichgewichtes. Die pK_w -Werte sind auf Triphenyl-cyclopropenylm bezogen ($pK_w = + 3,18$).

Nr.	Carboniumionen	$A_{opt}^\oplus$	pK_w	Lösungs- mittel	Lit.
12	Cyclopropenylm	2,00	-6,3	a	26
16	Diphenyl-cyclopropenylm	1,90	-0,29	b	26
22	Dipropyl-cyclopropenylm		+2,76	d	21
23	Triphenyl-cyclopropenylm	2,31	+2,80	b	34
			+3,10	d	21
			+3,18	c	26
28	Propyl-diphenyl-cyclopropenylm		+4,18	b	21
67	Diphenyl-p-methoxyphenyl-cyclopropenylm	2,34	+4,38	b	34
68,	Phenyl-p-methoxyphenyl-cyclopropenylm	2,37	+5,24	d	21

Fortsetzung der Tabelle 4 :

Nr.	Carboniumion	$A_{\text{opt}}^{\oplus}$	pK_w	Lösungs- mittel	Lit.
69	Tri-p-methoxyphenyl- cyclopropenylum	2,37	+5,24	d	21
38	Tri-t-butyl -cyclo- propenylum		+6,68		
40	Tri-propyl-cycloprope- nylium		+7,28	d	21

- a) $pK_R^{\oplus}$ -Werte für unsubstituiertes Cyclopropenylum-Ion wurden durch Extrapolation aus $pK_R^{\oplus}$ -Werten von di-substituierten Cyclopropenylum-Kationen erhalten.
- b) In 23-proz. wässrigem Äthanol
- c) In Wasser
- d) In 50-proz. wässrigem Acetonitril

3.5. Übersicht über die Korrelationen beobachteter und berechneter Anregungsenergien

Die zahlreichen Vernachlässigungen bei der Anwendung der einfachen HMO-Theorie auf π -Elektronensysteme lassen auch bei der Deutung von Elektronenspektren nur bei strukturverwandten Verbindungen eine Korrelation erwarten. Für solche Korrelationen von experimentellen Anregungsenergien ist es zunächst notwendig, im untersuchten Spektrum die längstwelligen π - π^* -Übergänge zu identifizieren. Bei zahlreichen Substanzklassen wurden zwischen der Energie des längstwelligen Übergangs und der nach HUECKEL berechneten Energiedifferenz zwischen obersten besetzten und untersten

nicht-besetztem Orbital Regressionsgeraden des Typs

$$(23) \quad \tilde{\nu}_{\text{exp}} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = a \cdot (\Delta m_{\pi-\pi^*}) + b$$

aufgefunden. Diese Regressionsgeraden gestatten mit Kenntnis der Energieeigenwerte von Molekülen qualitative Aussagen über die Lage von Absorptionsmaxima. Genauere quantenmechanische Interpretationen wie z.B. die Berechnungen der absoluten Werte der Anregungsenergie, Oszillatorstärken und Polarisationsrichtungen der einzelnen Übergänge können aus den einfachen HMO-Modellen nicht gewonnen werden.

In den fünfziger Jahren hatte man große Zweifel an der Gültigkeit des postulierten linearen Zusammenhangs zwischen berechneten und experimentell-bestimmten Anregungsenergien, die darauf zurückzuführen waren, daß man bei chromophoren π -Systemen jeglichen Typs gleiche Werte für a und b in der Gleichung 23 erwartete, in diesen Erwartungen aber stark enttäuscht wurde.

Die Arbeitsgruppe um E. HEILBRONNER^{20,25)} konnte 1960 bei der Untersuchung der Elektronenspektren von Tropyliumionen zeigen, daß nur bei der Beschränkung auf diese topologisch ähnlichen Systeme der in Gl.23 angegebene Zusammenhang gut erfüllt ist. Weitere Untersuchungen verschiedener Arbeitskreise^{5 a-c, 36 a,b; 37)} ergaben für mehrere Substanzklassen jeweils Regressionsgeraden, die innerhalb dieser Substanzklassen Voraussagen von Absorptionsmaxima noch unbekannter Verbindungen ermöglichen. Bisher ist es aber noch nicht gelungen³⁷⁾, die in dieser Arbeit untersuchten cyaninartigen Carboniumionen einer der in der Tab. 6 aufgeführten Regressionen zuzuordnen.

Die im Rahmen dieser Arbeit interessierenden Anregungsenergien und experimentell bestimmten Absorptionsmaxima benzo- loger Tropyliumionen^{20,25)}, arylsubstituierter vinyloger Tropyliumionen^{5 a-c)} und Azulenium-Ionen^{6 a,b;7)} sind in der Tabelle 5 aufgeführt. Die sich aus diesen Werten ergebenden Regressionsgeraden können der Tabelle 6 entnommen werden und sind in Abb. 4 dargestellt. Man erkennt, daß die bisher bekannten Polymethincarboniumionen 6,7,73 und 74^{6,7)}

keiner der angegebenen Regressionsgeraden zugeordnet werden können.

Tabelle 5 : Anregungsenergien $\Delta m_{\pi-\pi^*}$, Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}_{\max}$ (cm^{-1}) und molare Extinktionskoeffizienten $\lg \epsilon$ von Carboniumionen im Lösungsmittel L.

Nr.	Carboniumion	$\tilde{\nu}_{\max}$ (cm^{-1})	$\lg \epsilon$	L	$\Delta m_{\pi-\pi^*}$ (eV)	Lit.
31	Tropylium	36360	3,65	A	1,6920	28
19	Benzotropylium	23470	3,25	B	1,0281	20
20	Naphtho[1,2-a]tropylium	22220	3,30	B	0,9803	20
14	Dibenzo[a,c]tropylium	21900	4,10	A	0,9285	37
15	Dibenzo[a,d]tropylium	18520	3,40	A	0,8237	18
10	Tribenzo-tropylium	17900	3,30	A	0,8049	37
17	Naphtho[2,3-a]tropylium	16500	3,05	C	0,6717	37
30	Phenyl-tropylium	27140	4,18	D	1,2004	5 a,c
37	4-Phenyl-butadien(1,2)- yl-tropylium	20280	4,69	D	0,6963	5c,37
33	Styryl-tropylium	22700	4,53	D	0,8887	5c,37
70	6-Phenyl-hexatrien= (1,3,5)-yl-tropylium	18550	4,76	D	0,5707	5c,37
71	8-Phenyl-octatetraen= (1,3,5,7)-yl-tropylium	17180	4,84	D	0,4831	5c,37
34	2,2-Diphenyl-vinyl- tropylium	21690	4,32	D	0,7766	5c,37
35	4,4-Diphenyl-butadien= (1,3)-yl-tropylium	19420	4,64	D	0,6145	5c,37
36	6,6-Diphenyl-hexatrien= (1,3,5)-yl-tropylium	17860	4,71	D	0,5106	5c,37
72	8,8-Diphenyl-octatetraen= (1,3,5,7)-yl-tropylium	16750	4,80	D	0,4377	5c,37
7	Bis-heptafulvenyl- tropylium	16560	4,03	D	0,6022	8,36

Fortsetzung der Tabelle 5:

Nr. Carboniumion	$\tilde{\nu}_{\max}$ (cm^{-1})	$\lg \epsilon$	L	$\Delta m_{\pi \rightarrow \pi^*}$ (β)	Lit.
73 1-Azulenyl-8-hepta= fulvenyl-methyl	15800	3,70	D	0,7118	6,37
2 1-Azulenyl-azulenium	16200	5,08	E	0,7376	6,7,37
74 Tris-azulenyl-methyl	15800	4,20	F	0,7620	6,7,37

Abkürzungen Lösungsmittel L: A = konz. H_2SO_4 ; B = 60-proz. H_2SO_4 ;
C = 70-proz. H_2SO_4 ; D = Acetonitril; E = Eisessig;
F = Ameisensäure

Abbildung 4: Regressionsgeraden $\tilde{\nu}_{\max} (\text{cm}^{-1}) = a(\Delta m_{\pi \rightarrow \pi^*}) + b$
von Tropyliumionen. o = Phenyl-tropylium-
Ionen, $\ominus$ = Aryl-tropylium-Ionen, $\oplus$ = Benzo-
loge Tropyliumionen und $\bullet$ = cyaninartige Tro-
pylium-Ionen ³⁷⁾.

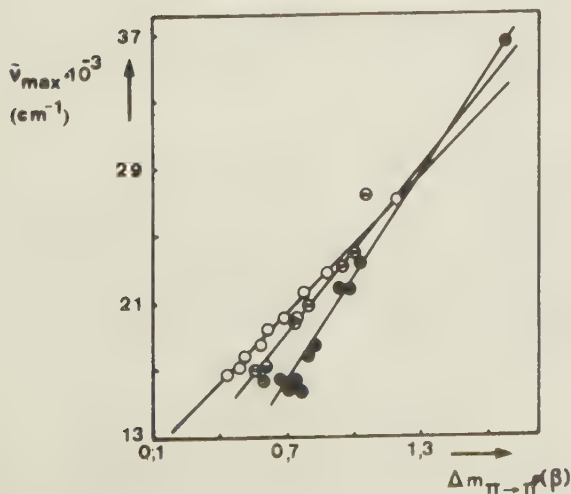
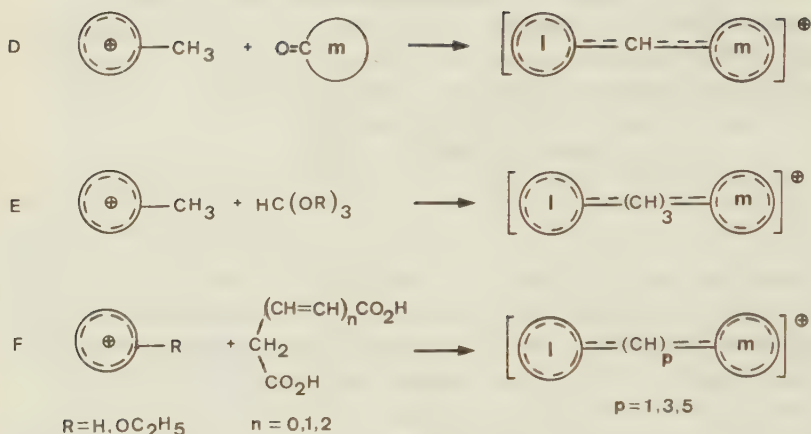


Tabelle 6 : Regression $\bar{\nu}_{\max} (\text{cm}^{-1}) = a(\Delta m_{\pi \rightarrow \pi^*}) + b$
 von Carboniumionen ³⁷⁾; a und b = stoff-
 spezifische Konstanten, n = Anzahl der be-
 rücksichtigten Carboniumionen, s = Stan-
 dardabweichung (in cm^{-1}), r = Regressions-
 koeffizient. Die Regressionen bewegen sich,
 wenn nichts anderes angegeben wurde, auf dem
 1% Fehlerniveau.

Regres- sion	Carboniumionen (Strukturgruppen)	n	a	b	s	r	Lit.
A	Benzologe Tropylium-	28	16600	7700	1900	-	37
B	ionen und Alkyl- bzw. Aryl-Derivate	7	19900	2830	-	0,996	36 a,b
C	Benzologe Tropylium- ionen	7	23847	1748	660	-	25
D	Phenyl-polyenyl-	5	13300	10700	125	-	37
E	tropyliumionen	5	14580	8530	-	0,999	36 a,b
F	Diphenyl-polyenyl-	4	14400	10500	30	-	37
G	tropyliumionen	6	14410	8850	-	0,996	36 a,b
H	Naphthyl- bzw. An-	5	15600	8500	100	-	37
I	thryl-polyenyl- tropyliumionen	6	20470	3110	-	0,987	36 a,b
K	Alkyl-, Aryl- und benzologe Tropylium- ionen (8% Fehlerniveau)	81	16600	8200	1630	-	37
L	Carboniumionen ohne strukturelle Diffe- renzierungen	17	16000	7200	-	-	38
M	Carboniumionen und Polyene	82	16600	6170	-	0,940	36 a,b
N	α,ω -Diaryl-polyenyl- Carboniumionen	41	14180	7910	-	0,944	36 a,b

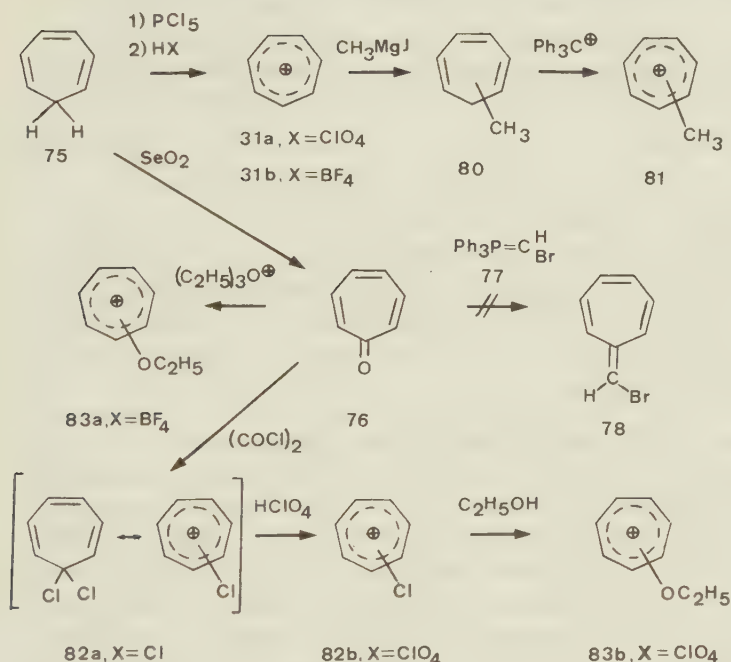


In den nachstehenden Abschnitten werden die für die einzelnen Synthesen A-F relevanten Ausgangsverbindungen beschrieben. Die Eigenschaften der carbocyclischen Systeme (Cycloheptatrien, Benzocycloheptatrien, Dibenzo[a,d]cycloheptatrien und Diphenyl-cyclopropen) sind hinsichtlich ihrer Reaktivität und Stabilität so unterschiedlich, daß eine Abhandlung in getrennten Abschnitten angebracht ist.

4.1. Synthesen in der Cycloheptatrien-Reihe

Die bekannte Bildungstendenz und thermische Stabilität von Tropylium-Ionen gestatten einen Einsatz in den Carboniumionen-Darstellungen D-F. Für die Synthesen nach A-C müssen stabile Carbinole und Kohlenwasserstoffe zur Verfügung stehen, die aber in der Cyclohepten-Reihe schwer zugänglich und relativ unbeständig sind. Die Übersicht 5 zeigt die in der Cyclohepten-Reihe dargestellten Ausgangsverbindungen :

Abbildung 5 : Synthesen in der Cyclohepten-Reihe



Die Oxidation von Cycloheptatrien (75) mit Selendioxid nach RADLICK ³⁹⁾ konnte im Verlauf der Arbeit optimalsiert werden und liefert in 40-prozentiger Ausbeute Cycloheptatrienon (Tropon) ⁴⁰⁾ (76). Nach der fraktionierten Destillation erhält man Tropon als eine gaschromatographisch-einheitliche, farblose, mäßig-stabile Flüssigkeit.

In der Diplomarbeit war es gelungen ⁴¹⁾, das für eine Carboniumionen-Synthese des Typs A notwendige Carbinol in der Dibenzo[a,d]cyclohepten-Reihe aus dem Bromvinologen **99b** darzustellen. Derartige Bromvinyl-Verbindungen erhält man über eine WITTIG'sche Olefinierung mit Brommethylen-phosphoran (77) nach dem Verfahren von KOEBRICH ⁴²⁾. Eine Übertragung der Reaktion sollte zu einem Bromderivat des Heptafulvens (78) führen. Nun ist aber bekannt, daß das Heptafulven (79) nur in verdünnten Lösungen bei -170°C stabil ist und

beim Konzentrieren der Lösungen oder beim Erwärmen über -60°C sofort polymerisiert ^{43,44)}. Dementsprechend war für die Brommethylenverbindung 78 keine hohe Stabilität zu erwarten. So konnten bei der Brommethylenierung von 76 nur bromhaltige, nicht näher zu identifizierende Polymere erhalten werden.

Andererseits sind Tropyliumsalze und deren Alkoxy- bzw. Methylderivate ausgesprochen beständig und leicht zugänglich. Die Umsetzung von Cycloheptatrien (75) mit Phosphor-pentachlorid und die anschließende Reaktion mit Perchlor- oder Fluoborsäure führt beispielsweise zu den Tropyliumsalzen ⁴⁵⁾ 31 a und b, die in der Kondensationsreaktion F eingesetzt werden können.

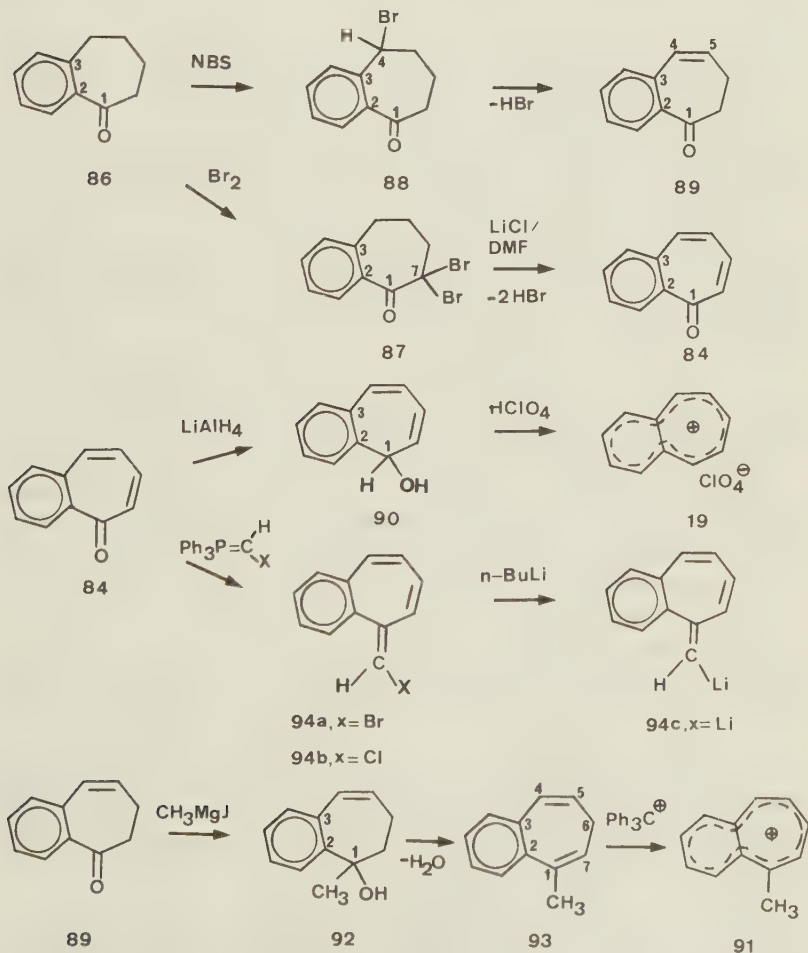
Setzt man Tropyliumsalze mit Methylmagnesiumjodid um, so gewinnt man das Methyl-cycloheptatrien ⁴⁶⁾ (80), das in einer Hydridaustauschreaktion mit Triphenyl-methyl-perchlorat Methyl-tropylium-perchlorat ⁴⁷⁾ (81) ergibt. Dieses Kation ist zwar stabiler als das unsubstituierte Tropyliumion, zersetzt sich aber an der Luft unter Dunkelfärbung, wobei durch Säureabspaltung das obenerwähnte Heptafulven (79) entsteht. Beim Arbeiten unter Inertgas ist das Salz aber gut zu handhaben und kann in den Reaktionen D und E eingesetzt werden.

Nach B.FOEHLISCH und Mitarbeitern ^{44b)} kann Tropon (76) mit Oxalylchlorid zum Dichlor-cycloheptatrien (82a) umgesetzt werden, das auch als Chlor-tropylium-chlorid aufgefaßt werden kann. Durch Perchlorsäure wird das Chlorid 82a leicht in das beständigere Perchlorat 82b überführt ^{44b)}. Beim Behandeln dieses Salzes mit überschüssigem Äthanol erhält man Äthoxy-tropylium-perchlorat ^{44b)} (83b) in quantitativer Ausbeute. Es ist unter Inertgas bei tiefen Temperaturen außerordentlich stabil. Die Umsetzung von Tropon (76) mit Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat liefert direkt ⁸⁾ Äthoxy-tropylium-tetrafluoroborat (83a).

4.2. Ausgangsverbindungen in der Benzo-cyclohepten-Reihe

Die für diese Substanzklasse in dieser Arbeit beschrittenen Reaktionswege sind in der Abbildung 6 zusammengefaßt :

Abbildung 6 : Synthesen in der Benzo-cyclohepten-Reihe



Aus dem Syntheschema ist ersichtlich, daß die Ketone 84 und 89 "Schlüsselsubstanzen" darstellen. Deshalb soll zunächst über die Darstellung dieser Ketone berichtet werden.

Es sind in der Literatur^{48,49)} verschiedene Wege aufgezeigt worden, um 2,3-Benzotropon (84) zu synthetisieren. In dieser Arbeit wird das nachstehende Syntheschema benutzt, da es in allen Teilschritten in guten Ausbeuten verläuft. Der erste Reaktions-schritt besteht in einer Malonestersynthese⁵⁰⁾ mit 3-Phenyl-1-brom-propan zum 3-Phenyl-propyl-malonester, der zur Dicarbonsäure hydrolysiert wird. Die anschließende Kupfer-katalysierte Decarboxylierung in Pyridin⁵¹⁾ liefert 4-Phenyl-valeriansäure (85), die ohne weitere Reinigung nach der Polyphosphorsäuremethode^{52 a-c)} zum 2,3-Benzo-cycloheptanon-(1) (86) cyclisiert wird. Die Bromierung dieses Ketons (86) ergibt in quantitativer Ausbeute 7,7-Dibrom-2,3-benzo-cycloheptanon-(1)⁵³⁾ (87), das nach einem kürzlich von E.W.COLLINGTON⁵⁴⁾ beschriebenen Verfahren mit LiCl in absolutem Dimethylformamid dehydrobromiert wird. Das 2,3-Benzo-tropon (84) fällt dabei in über 80-prozentiger Ausbeute an. Bei tieferen Temperaturen unter Stickstoff ist das ungesättigte Keton 84 gut haltbar.

Die Bromierung von 2,3-Benzosuberone (86) mit N-Bromsuccinimid führt zum 4-Brom-2,3-benzo-cycloheptanon-(1)⁵⁵⁾ (88), das mit Collidin umgesetzt wird, wobei in quantitativer Ausbeute unter Dehydrobromierung 2,3-Benzo-6,7-dihydro-cycloheptenon-(1) ("Julia's Keton")^{55,56)} (89) anfällt. Dieses Keton kann in GRIGNARD-Reaktionen eingesetzt werden, während beim 2,3-Benzotropone (84) durch die zur Carbonylgruppe in Konjugation stehenden Doppelbindungen 1,4- bzw. 1,6-Addition eintreten kann.

Das 2,3-Benzotropone (84) kann mit LiAlH_4 ^{25,48)} zum entsprechenden Carbinol 90 reduziert werden, das mit Perchlorsäure sofort das kanariengelbe Perchlorat^{25,48)} 19 bildet. Das Salz 19 ist unter Inertgas in der Kälte stabil.

Zum methyl-substituierten Benzotropyliumsalz 91 gelangt man, indem man zunächst 2,3-Benzo-cycloheptanon-(1) (89) mit Methylmagnesiumjodid zum Methylcarbinol^{57,58)} 92 umsetzt. Mit trockenem HCl-Gas gelingt die Wasserabspaltung zum Kohlenwasserstoff^{57,58)}

93, der anschließend durch Hydridaustausch in 1-Methyl-2,3-benzotropylium-perchlorat (91) überführt wird^{55,59)}.

Für den Weg A-C wäre 1-Brommethylen-2,3-benzo-cyclohepten (94) als Schlüsselsubstanz notwendig, wobei zu erwarten ist, daß das Benzoheptafulven stabiler als das Heptafulven ist^{57,43,44)}. Die Bromsubstituenten sollten darüberhinaus einen stabilisierenden Einfluß haben.

Erwartungsgemäß reagiert 2,3-Benzotropen (84) mit Brommethylenphosphoran 77b in einer Brommethylenierungsreaktion nach G. KÜBRICH⁴²⁾ in etwa 60-proz. Ausbeute zum 1-Brommethylen-2,3-benzo-cyclohepten (94a). Nach säulenchromatographischer Reinigung an desaktiviertem Kieselgel erhält man das reine Bromvinylloge 94a als weiße, gelbstichige Kristalle, die an der Luft und bei Raumtemperatur relativ stabil sind. Diese Beständigkeit des Bromvinyllogen 94a zeigt sich besonders darin, daß es sich im Kugelrohr im Hochvakuum bei 90-100°C ohne merkliche Zersetzung destillieren läßt.

Zur Strukturaufklärung wurde 2,3-Benzoheptafulven (94e), 8-Phenyl-2,3-benzoheptafulven⁵⁷⁾ sowie das analog (94f) dargestellte 1-Chlormethylen-2,3-benzocyclohepten (94b) hinzugezogen. Die Massenspektren der Halogenverbindungen 94a und b zeigen neben dem Molpeak Fragmentierungsprodukte an, die durch Halogen- bzw. Halogenwasserstoffabspaltung entstehen (Abb. 7) :

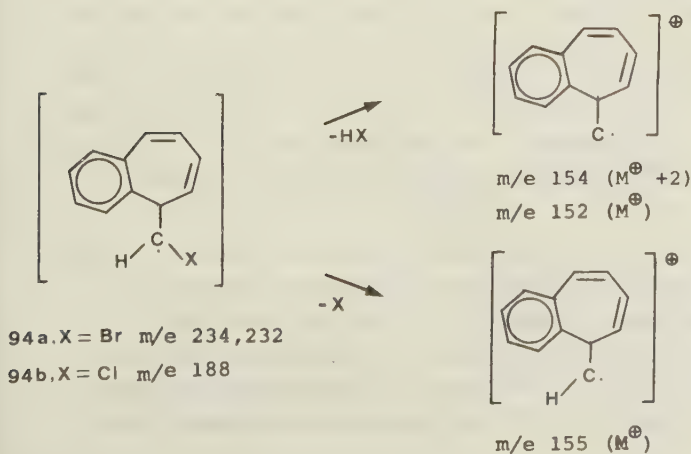
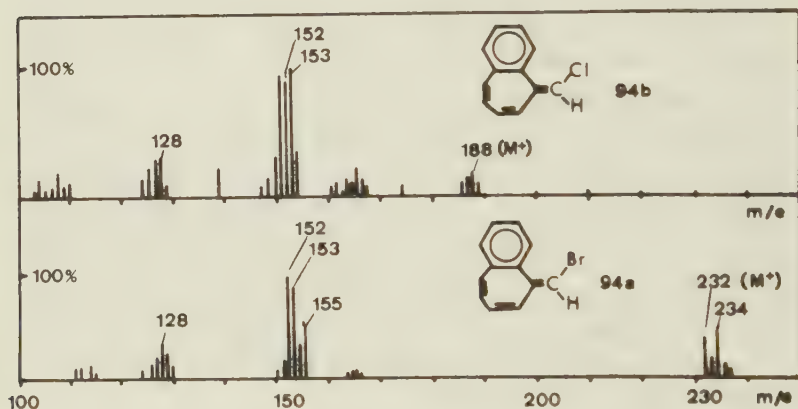


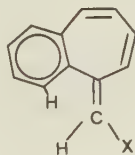
Abbildung 7 : Massenspektren des Brommethylen-2,3-benzo-cycloheptens (94a) und des Chlormethylen-2,3-benzo-cycloheptens (94b)



Die NMR-Spektren der Halogen-methylen-Verbindungen 94a und 94b sind in Abbildung 8 dargestellt. Das Spektrum des Brommethylen-2,3-benzo-cycloheptens (94a) zeigt Protonensignale im Bereich der aromatischen und olefinischen Wasserstoffe, das des Chlorvinylcycloheptens 94b nur Signale von Aromatenprotonen. In beiden Spektren fehlt das Signal des Protons am exocyclischen C-Atom, wie es beim 2,3-Benzoheptafulven (94e) bei $\tau = 4.98$ auftritt⁵⁷⁾. Im Spektrum des 8-Phenyl-2,3-benzo-cycloheptens (94f, $x = \text{Ph}$)⁵⁷⁾ fehlt aber das Protonensignal des exocyclischen Wasserstoffs in diesem Bereich. D.J.BERTELLI und Mitarbeiter⁵⁷⁾ geben folgende Erklärung für diese Erscheinung:

Der Wasserstoff am exocyclischen C-Atom kann entweder in syn- oder anti-Stellung zum anellierten Benzoring ausgerichtet sein. Aus sterischen Gründen wird hier der Phenylrest die günstigere anti-Stellung einnehmen, wodurch der Wasserstoff unter dem Einfluß des Ringstromes des Benzorings paramagnetisch in den Bereich der Aromatenprotonen verschoben wird.

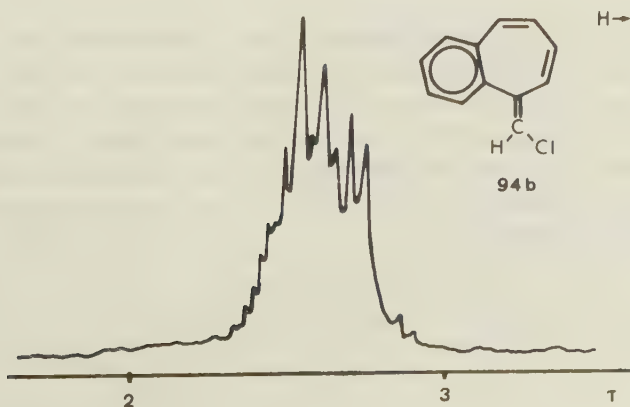
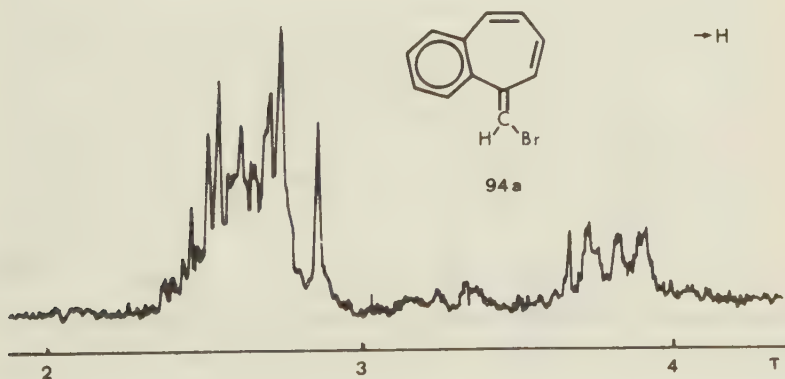
Überträgt man diese Erklärung auf die Halogenvinylogen 94 a und 94 b , kann man eine anti-Anordnung der Halogene bezüglich des anellierten Benzoringes vermuten :

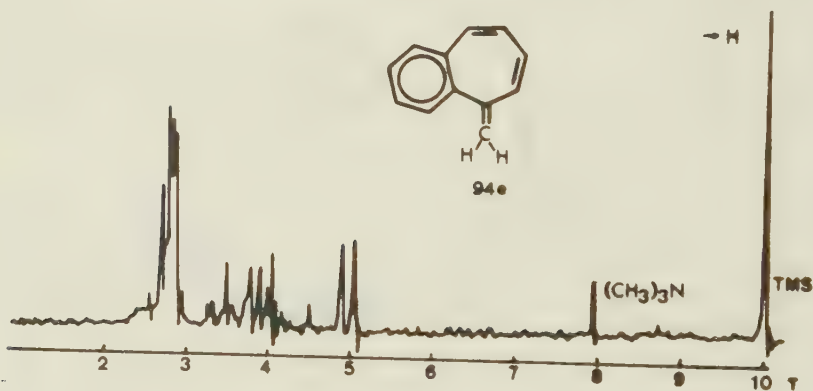
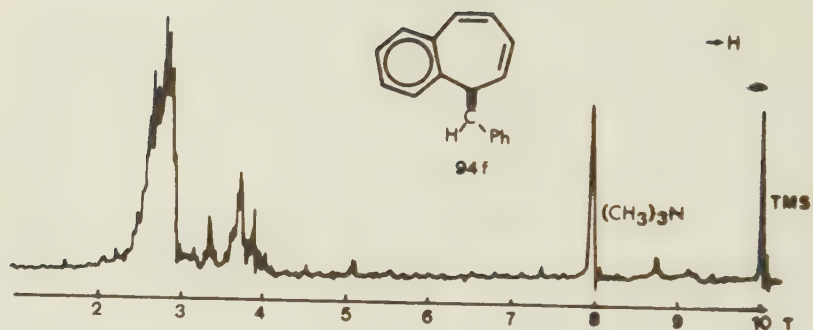


94 a, X = Br

94 b, X = Cl

Abbildung 8 : NMR-Spektren der 2,3-Benzoheptafulvene 94 a, b, e und f.

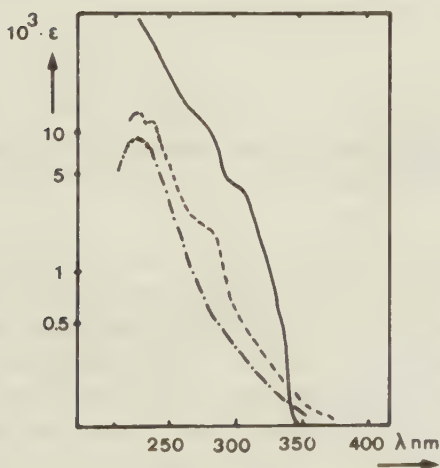




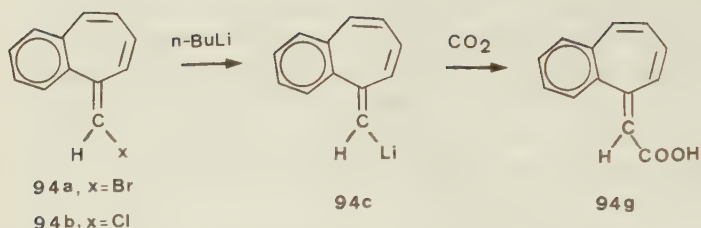
Im Spektrum von Chlormethylen-2,3-benzo-cyclohepten (94 b) werden im Gegensatz zum Bromvinylogen 94 a nur noch Protonensignale im aromatischen Bereich beobachtet. Hier scheint die größere Elektronegativität des Chlors eine polare Grenzformel des Benzoheptafulvens zu begünstigen, bei der das Benzocyclohepten-System als 10- π -Aromatensystem formuliert werden kann.

Ein Vergleich der Elektronenspektren der bisher bekannten 2,3-Benzoheptafulvene⁵⁷⁾ und der hier erstmalig dargestellten Halogenmethylen-Verbindungen 94a und 94b läßt einige Übereinstimmung erkennen (Abb. 9). Es tritt jeweils eine Hauptabsorption bei ca. 250 nm und eine Schulter bei ca. 300 nm auf. Das Spektrum des 2,3-Benzoheptafulvens (94e) weist daneben einen ausgezogenen Schweif auf, der sich bis ca. 350 nm erstreckt⁴³⁾.

Abbildung 9: UV/VIS-Spektren von Benzoheptafulvenen
 94e ——— : X = H (in Äther)⁵⁷⁾
 94a ----- : X = Br (in Dioxan)
 94b -.-.- : X = Cl (in Dioxan)



Ein weiterer Hinweis für das Vorliegen von Halogenmethylen-Verbindungen besteht in der Überführung der Vinyl-Systeme 94a und 94b durch Halogen-Metallaustausch mit n-Butyllithium⁴²⁾ in die gleiche metallorganische Verbindung 94c, die mit Kohlendioxid jeweils die gleiche Carbonsäure 94g ergibt :

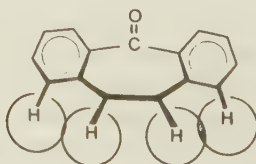


Behandelt man die 2,3-Benzoheptafulvene mit Säuren, so entstehen die entsprechenden substituierten Methyl-benzotropyliumionen.

Die Halogenmethylenverbindungen 94a und 94b sollten mit Benzocycloheptenonen in GRIGNARD-Reaktionen zu Carbinolen umgesetzt werden, die Ausgangssubstanzen für Carboniumionen darstellen.

4.3. Synthesen der Ausgangssubstanzen in der 5H-Dibenzo=[a,d]cyclohepten-Reihe

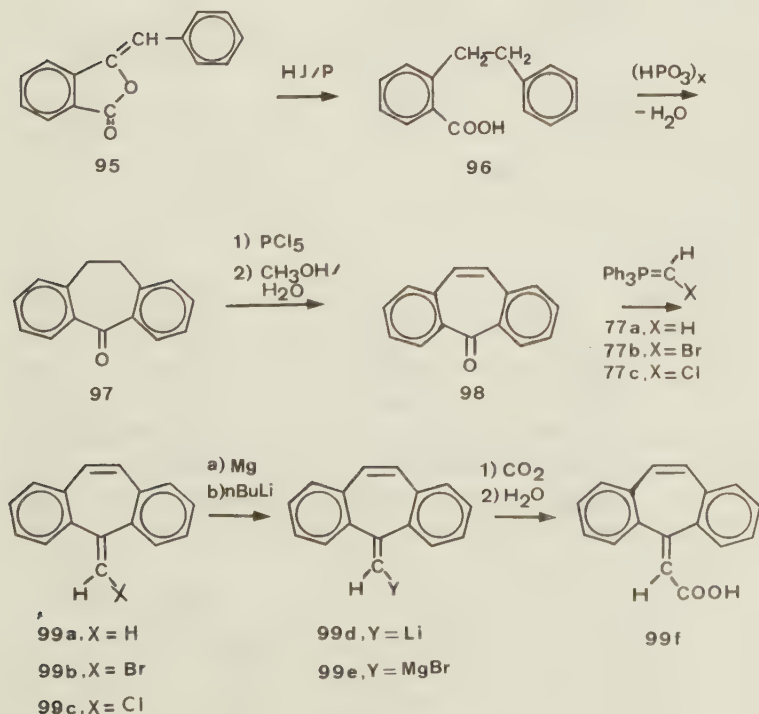
Das Dibenzo [a,d]cyclohepten-System unterscheidet sich grundsätzlich von den voranstehend behandelten Cycloheptensystemen. Wie aus der nachstehenden Abbildung hervorgeht, sind im Dibenzo[a,d]cyclohepten-System durch die Überschneidungen der VAN-DER-WAALS-Radien der Wasserstoffe an der Siebenring-Doppelbindung und der benachbarten Benzoringe ebene Anordnungen des Molekülgerüsts nicht möglich. Dadurch wird die Siebenring-Doppelbindung aus der Ebene der Benzoringe herausgedreht ⁶²⁾.



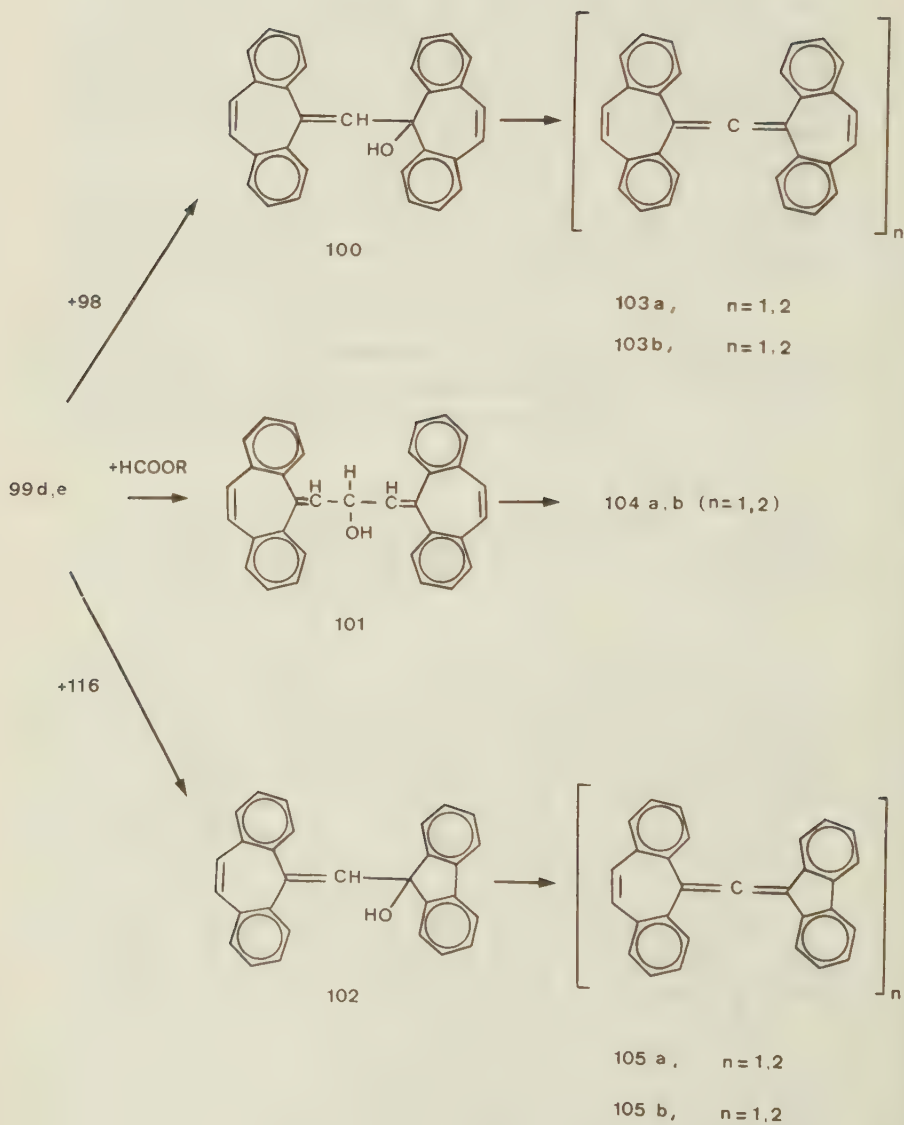
Damit in Übereinstimmung ist der gegenüber dem Benzotropylium erniedrigte $pK_R^\oplus$ -Wert, das mit Benzophenon und 10,11-Dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on (97) fast identische Dipolmoment des 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-ons⁶⁰⁾ (98) und die geringe Bildungstendenz des Dibenzo[a,d]tropyliums^{61,48)} (95). Das Dibenzo[a,d]cyclohepten-System liegt nach Röntgenstrukturuntersuchungen wannenförmig vor⁶²⁾. Ähnliche Ergebnisse erbrachten die Untersuchungen am Dibenzo[a,d]heptafulven^{60,63 a,b)}.

Die nachstehende Übersicht (Abb.10) zeigt die Darstellung des 5H-Dibenzo[a,d]cycloheptenons 98 und die Synthese der

Abbildung 10 : Synthese von 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on (98) und Carbinolen bzw. Kohlenwasserstoffen der Dibenzo[a,d]cyclohepten-Reihe.



Fortsetzung Abb. 10 :

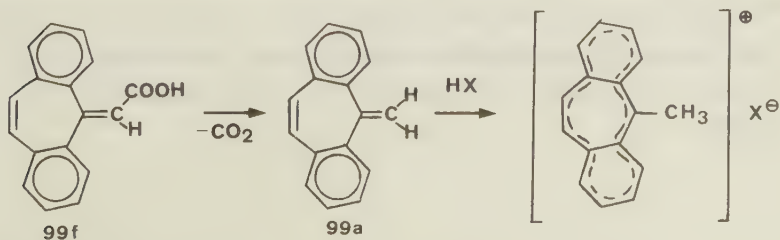


Carbinole bzw. der Kohlenwasserstoffe, die nach den Reaktionswegen A-C (s.S.35) zu den methinartig-verknüpften Carboniumionen umgesetzt wurden⁴¹⁾.

Zunächst wird Benzalphthalid⁶⁴⁾ (95) zur Dibenzyl-o-carbonsäure (96) mit Jodwasserstoffsäure/Phosphor reduziert und (96) mit Polyphosphorsäure⁶⁵⁾ zum Dibenzosuberone⁶⁶⁾ (97) cyclisiert. Anschließend wird 97 mit Phosphorpentachlorid zum 5H-Dibenzo[a.d]cycloheptenon-5^{63,67)} (98) dehydriert.

Die Brommethylenierungsreaktion⁴²⁾ von Dibenzotropone 98 mit Brommethylenphosphoran (77b) ergab in etwa 60-proz. Ausbeute das 5-Brommethylen-5H-dibenzo[a.d]cyclohepten (99b), das durch Säulenchromatographie von Triphenylphosphinoxid und nicht umgesetztem Keton abgetrennt werden kann. Zur weiteren Reinigung ist das Bromvinylloge 99b stabil genug, um im Kugelrohr destilliert zu werden. Die Analysenergebnisse und der spektroskopische Vergleich mit auf gleiche Weise dargestelltem Chlorvinyllogen 99c und dem literaturbekannten 5-Methylen-5H-dibenzo[a.d]cyclohepten^{60,63)} (99a) bestätigen die Struktur⁴¹⁾.

Als zusätzlicher Strukturbeweis konnte aus 99b mit n-Butyllithium⁴²⁾ die metallierte Verbindung 99d gewonnen und mit CO₂ in die entsprechende Carbonsäure 99f überführt werden. Kürzlich hat E.D.BERGMA⁶⁸⁾ die 5H-Dibenzo[a.d]cyclohepten-5-yliden-2-essigsäure (99f) unabhängig davon auf anderem Wege dargestellt, so daß ein Vergleich der spektroskopischen Daten möglich war. Die Analysenergebnisse und die chemischen bzw. physikalischen Eigenschaften der Carbonsäuren stimmten überein. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird 99f zum Dibenzo[a.d]heptafulven 99a decarboxyliert. Der dünn-schichtchromatographische Vergleich ergab gleiche R_f-Werte und nach Entwickeln mit Schwefelsäure die gleiche Farbe der gebildeten Methyl-dibenzotropylum-Kationen:



Durch die wannenförmige Konformation von Dibenzo [a.d] heptafulven-Derivaten ⁶²⁾ sind im Falle der Carbonsäure 99f bezüglich der Carboxylgruppe zwei Konformationen möglich. Die optische Aktivität derartiger Verbindungen konnte von W. TOCHTERMANN und Mitarbeitern ⁶⁹⁾ bei der Tribenzo-cycloheptenyliden-carbonsäure nachgewiesen werden. Die Trennung in Enantiomere gelang durch Überführung der Carbonsäure in die Brucinsalze. Bedingt durch die Lösungseigenschaften der Brucinsalze der Carbonsäure 99f konnte bisher keine Trennung der optischen Antipoden erreicht werden.

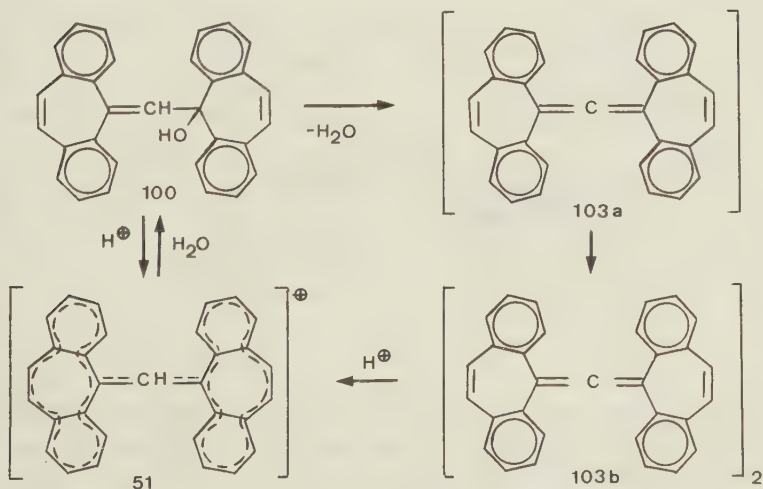
Die GRIGNARD-Reaktion von Brommethylen-Verbindungen mit Ketonen wurde von K. ZIEGLER und Mitarbeitern ⁷⁰⁾ am Beispiel der Umsetzung von β,β -Diphenyl-vinyl-magnesiumbromid mit Benzophenon beschrieben. Man muß im Gegensatz zu dem sonst üblichen Verfahren die gesamte Menge der Halogenkomponente zum angeätzten Magnesium geben, um die Reaktion in Gang zu bringen. Analog gelingt die Darstellung der GRIGNARD-Verbindung mit 5-Brommethylen-5H-dibenzo [a.d] cyclohepten (99b), das sich mit 5H-Dibenzo [a.d] cyclohepten-5-on (98) bzw. mit Ameisensäureäthylester zum Carbinol 100 bzw. 101 umsetzen läßt.

Die Carbinole 100 und 101 fallen nach der Hydrolyse der GRIGNARD-Komplexe als weiße, kristalline Pulver an, die säulenchromatographisch von nicht umgesetztem Bromvinologen 99b und Keton 98 abgetrennt werden. Mit Hilfe der Analysenergebnisse und der spektroskopischen Befunde konnte 5-(5H-Dibenzo [a.d] cyclohepten-5-yliden-methyl)-5-hydroxy-5H-dibenzo [a.d] = cyclohepten (100) eindeutig die angenommene Struktur zugeordnet werden. Das Dünnschichtchromatogramm läßt nach Entwicklung mit Schwefelsäure die Bildung eines violetten, sauerstoff-unempfindlichen Kations 51 erkennen. Das gleiche Ion wird auch aus den Lösungen des Carbinols 100 in Ameisensäure/Äther durch Einwirkung von Perchlorsäure gebildet.

Das Pentadienol 101 und das Carbinol 102, das aus 99b mit Fluorenol entsteht, sind ebenfalls zur Kationbildung befähigt.

Wassereliminierung aus den Carbinolen zu Allenen bzw. dimeren Allenen

Durch Anlagerung von Protonen an C-2 von Allenen können Carboniumionen entstehen ⁷¹⁾. Voraussetzung ist aber, daß dabei ein genügend stabiles Carboniumion gebildet wird. Wir haben versucht, die im voranstehenden Abschnitt beschriebenen Carbinole durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt und auf anderen Wegen in die entsprechenden Allene zu überführen. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung der Dehydratisierungsprodukte ergab jedoch, daß offenbar die zunächst gebildeten Allene dimerisieren, z.B. :

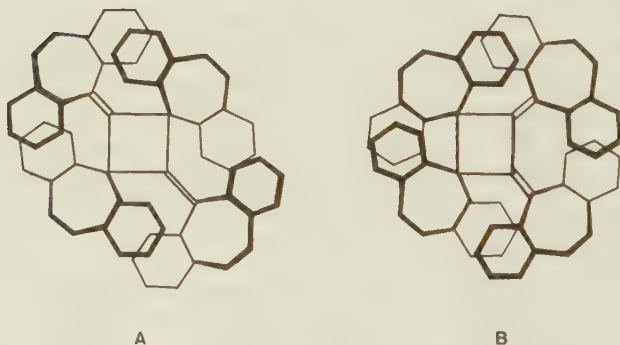


Überraschender Weise sind die Dimeren zur Bildung der gleichen Kationen befähigt wie die ursprünglichen Carbinole - sie sind offensichtlich leicht spaltbar unter Rückbildung der Allene (vgl. 4.5.3.).

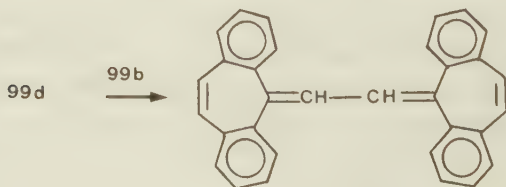
Die Dimerisierungsprodukte werden auch bei der Verwendung milder Dehydratisierungsmittel (Polyphosphorsäureäthylester ⁷²⁾) ausschließlich gebildet.

Die UV/VIS-Spektren der gelben Dimeren 103b - 105b stehen im Einklang mit der Annahme, daß es sich bei diesen Substanzen um Derivate des Bis-methylen-cyclobutans handelt. Strukturen dieses Typs konnten bei anderen Allen- Dimeren nachgewiesen werden ⁷³⁾. Dabei sind - neben einigen anderen Kombinationen ⁷³⁾ - grundsätzlich zwei Strukturen (Abb.11) zu diskutieren : Dimere mit isolierten (A) und Dimere mit konjugierten exocyclischen (B) Doppelbindungen.

Abbildung 11 : Bis-methylen-cyclobutane des Dimerisierungsproduktes 103b

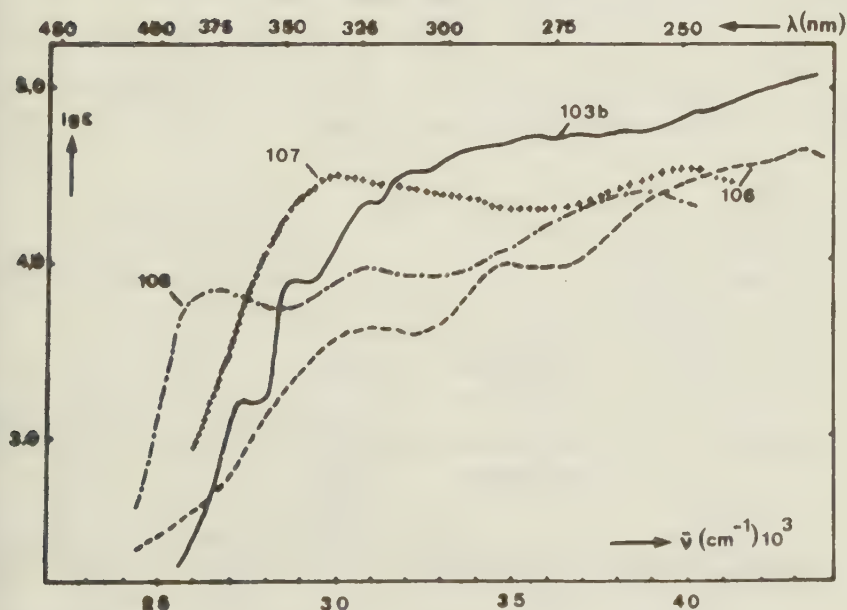


Der für die gelbe Farbe verantwortliche Chromophor in 103b(B) stellt ein Aryl-Butadien-System dar, das dem Chromophor im Bis-(5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yliden)-äthan (106) entspricht. Zum Vergleich wurde das Butadien 106 durch Umsetzen der metallierten Verbindung 99d mit äquivalenten Teilen des Bromvinylogen 99b nach G.KÖBRICH ⁴²⁾ dargestellt :



Der Vergleich der Elektronenspektren beider Verbindungen zeigt in Lage und Intensität gute Übereinstimmung (Abb.12).

Abbildung 12 : Elektronenspektren des Dimeren 103b (—), des Butadiens 106 (---) in Methylenchlorid, des 1,1,4,4-Tetraphenyl-butadiens (107) (+++++) und des Bis-methylen-cyclobutan-Derivates von 1,1,3,3-Tetraphenyl-allen (108) (-----) in Äthanol.



In der Tabelle 7 sind die Absorptionsmaxima der Verbindungen 103b und 106 denen des 1,1,4,4-Tetraphenyl-butadiens ⁷⁵⁾, des Dimeren 108 von 1,1,3,3-Tetraphenyl-allen ⁷⁵⁾ und des Dimeren des 1,3-Diphenyl-allens ⁷⁷⁾ (109) gegenübergestellt. Man kann vermuten, daß durch die sterische Anordnung des

Dibenzo[a,d]cyclohepten-Systeme in 103b jeweils nur ein Benzoring der Siebenringsysteme mit den Vinylresten das chromophore System bilden. Vergleichbare sterische Verhältnisse beim Tetraphenylbutadien 107 führen nach Untersuchungen von G.KORTÜM und G.DREESEN⁷⁶⁾ zu Elektronenspektren, die einem durch Verdrillung der Phenyl-reste verbleibenden 1,4-Diphenyl-butadien-Chromophor entsprechen. R.ZHARADNIK^{36b)} konnte bei der Korrelation der längstwelligsten Absorptionsmaxima von α,ω -Tetraphenyl-polyenen mit berechneten Anregungsenergien zeigen, daß infolge sterischer Hinderung der Koplanarität des Gesamt-Moleküls durch Verdrillung der Phenyl-reste sich nur derjenige Teil des π -Systems in Konjugation befindet, der einem α,ω -Diphenyl-polyen entspricht³⁷⁾.

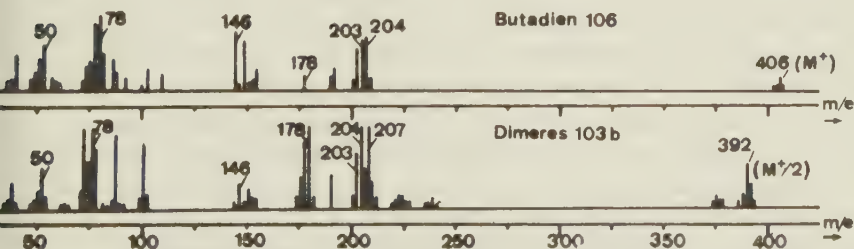
Tabelle 7 : Elektronenspektren von Dimeren der Allene 103b-105b und Vergleichschromophore

Nr.	Dimere bzw. Butadiene	λ_{max} (nm)	(lg ϵ)	Lösungs- mittel	Lit.
103b	Bis-(5H-dibenzo= [a,d] cycloheptenyl)- allen- Dimeres	366 (3,22); 347 (3,89) 325 (4,43); 310 (4,34) 280 (4,74); 270 (4,74) 231 (5,05)		CH_2Cl_2	
106	Butadien	329 (3,62); 289 (3,97) 231 (4,61)		CH_2Cl_2	
107	1,1,4,4-Tetra- phenyl-butadien	340 (4,45); 249 (4,32) 208 (4,62)		Äthanol	75
107		342		Hexan	76
108	1,1,3,3-Tetra- phenyl-allen- Dimeres	380 (3,85); 320 (3,89) 260 (4,34)		Äthanol	75
109a	1,3-Diphenyl-allen- Dimeres	365 (4,53); 346 (4,66) 332 (s) (4,54)			77
109b	1,1-Diphenyl- allen-Dimeres	351 (4,33); 258 (4,36)			73b

Fortsetzung Tab. 7 :

Nr.	Dimere bzw. Butadiene	$\lambda_{\max}$ (nm) (lg ϵ)	Lösungs- mittel	Lit.
104b	Dimeres Allen	355 (3,75); 284 (4,70) 231 (5,16)	CH_2Cl_2	
105b	Dimeres Allen (5H-Dibenzo[a,d]= cycloheptenyl- fluorenyl-allen- Dimeres)	450 (2,38); 426 (2,87) 411 (3,08); 364 (3,94) 347 (3,98); 327 (4,37) 318 (4,15); 300 (4,47) 270 (4,82); 260 (4,84) 233 (5,07)	CH_2Cl_2	
109	1,2-Bis-biphenylen- yliden-äthan	440 ; 418 268 ; 247	HCCl_3	78a
109	"	455	Pyridin	78b

Abb. 13 : Massenspektrum des Dimeren 103b und des Butadiens 106.



Das Massenspektrum (Abb.13) des Butadiens 106 weist neben dem Molpeak bei $m/e = 406$ Peaks bei $m/e = 203, 78, 50$ und 40 auf, die auch im Spektrum des Dimeren 103b und des Carbinols 100 als Spaltprodukte auftreten. Besonders charakteristisch ist ein dem Methylen-dibenzo[a,d]heptafulvenyl-Rest zuzuordnendes Ion bei $m/e = 202$.

Die Kernresonanzspektren des Dimeren 103b und des Butadiens 106 enthalten jeweils die Protonensignale der anellierten Benzoringe bei niedrigem Feld und die olefinischen Protonen der Doppelbindung im Siebenring. Diese Ergebnisse legen nahe, daß es sich bei dem Dimeren 103b um ein Cyclobutan-Derivat mit konjugierten exocyclischen Doppelbindungen handelt.

Die sich aus den entsprechenden Carbinolen 101 und 102 durch Wasserabspaltung ergebenden Dimeren 104b und 105b zeigen bei der osmometrischen Molgewichtsbestimmung die erwarteten Werte. Das Massenspektrum des dimeren Pentadiens 104b enthält neben dem Molpeak Abbaufragmente, die auf das Vorliegen von Dibenzo[a,d]cyclohepten-Einheiten hinweisen. In der Tabelle 7 sind die Absorptionsmaxima dieser gelben Dimeren aufgeführt. Ein vergleichbarer Chromophor wie in 105b liegt im 1,2-Bis-biphenylen-yliden-äthan ^{78a,b)} (109) vor.

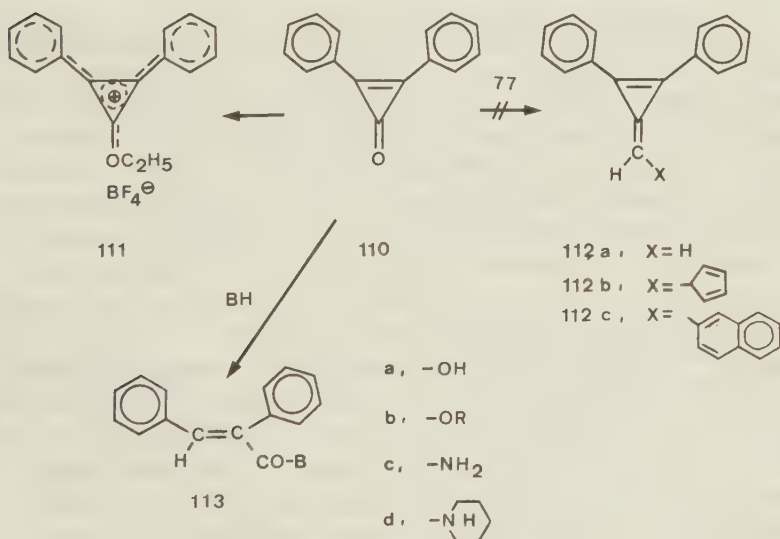
4.4. Cyclopropenyl-Verbindungen

Das Cyclopropenylum-Kation stellt das einfachste Cyclopolyen-Kation dar, auf welches die HÜCKEL-Regel anwendbar ist. Die Synthese des Cyclopropenylum-hexachloroantimonats durch R. BRESLOW und Mitarbeiter ⁷⁹⁾ im Jahre 1967 lieferte die experimentelle Bestätigung der theoretischen Voraussagen E.HÜCKELS ¹⁾. Der Nachweis für das Vorliegen eines "aromatischen" Dreiringes gelang mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse ⁸⁰⁾, die im Rahmen der Meßgenauigkeit gleiche C-C-Abstände (1,37 Å) wie beim Benzol ergab. Der für die Aromatizität derartiger Systeme charakteristische Ringstrom konnte im NMR-Spektrum durch die paramagnetische Verschiebung der Protonen des Kations gegenüber den olefinischen des Cyclopropens ⁸¹⁾ nachgewiesen werden.

Die pK-Werte von substituierten Cyclopropenylum-Ionen (vgl.S. Tab.4) zeigen, daß Alkyl-Substituenten das ionische System eher stabilisieren als Aryl-Reste. Diese Erscheinung wird durch die Verdrillung der Phenyl-Reste bezüglich der Ebene des Dreiringes erklärt, was bei der theoretischen Abschätzung der pK-Werte durch eine Verringerung der Resonanzintegrale zwischen

diesen Bindungen berücksichtigt werden muß⁸²⁾. Da die Aryl-cyclopropenylium- Kationen aber präparativ leichter zugänglich sind als die Alkyl-Derivate, werden bei den Carboniumionen-Synthesen 2,3-Diphenyl-cyclopropenylium-Salze eingesetzt. In der Übersicht 14 sind die wichtigsten Synthesen von Cyclopropen-Systemen zusammengefaßt.

Abbildung 14 : Synthesen von Cyclopropen-Verbindungen



4.4.1. Cyclopropenylium-Salze

Die Reaktion von 2,3-Diphenyl-cyclopropenon^{83,84)} (110) mit Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat^{8,85)} führt wie beim Tropen (76) direkt zum 1-Äthoxy-2,3-diphenyl-cyclopropenylium-tetrafluoroborat (111). Dieses Salz 111 ist sehr hygroskopisch und nur bei tiefen Temperaturen unter Inertgas einige Zeit haltbar. Bei der Hydrolyse von 111 entsteht wieder 2,3-Diphenyl-cyclopropenon (110). Diphenyl-cyclopropenylium-perchlorat^{86a)} (16) kann relativ leicht gewonnen werden, aber die

Ausbeuten durch Dimerisierungsreaktionen⁸⁷⁾ zu Tetraphenylbenzol im Verlaufe der Synthese stark vermindert werden. Daher wird für die Carboniumionen-Synthesen D-F ausschließlich 1-Äthoxy-2,3-diphenyl-cyclopropenylum-tetrafluorborat (111) verwendet.

4.4.2. WITTIG-Reaktionen mit Diphenyl-cyclopropenon

Untersuchungen der WITTIG-Reaktion an Cyclopropenonen haben ergeben, daß beispielsweise beim Einsatz von Methylen-triphenyl-phosphoran^{88a)} (77), Cyclopentadien-yliden-triphenyl-phosphoran^{88b)} und (Naphthyl-2-methylen)-triphenyl-phosphoran^{88c)} nicht die entsprechenden Triäfulvene 112a-c erhalten werden. Daneben treten bei den schwach basischen Bedingungen der WITTIG-Reaktionen Ringaufspaltungen des Cyclopropenon-Systems ein. Es entstehen dabei die diphenyl-substituierten Acrylsäure-Derivate 113a-c. Derartige Ringöffnungsreaktionen konnten mehrfach bei Umsetzungen des Cyclopropenons 110 mit Wasser^{89a)}, Alkoholen^{89b)} und Ammoniak^{89c)} beobachtet werden. Da bei der Halogenmethylenierung nach KOEBRICH⁴²⁾ infolge der Verwendung von Piperidin basische Reaktionsbedingungen vorliegen, entstand erwartungsgemäß anstelle des gewünschten Produktes 1,2-Diphenyl-acrylsäure-piperidid (113d), dessen Struktur mit Hilfe spektroskopischer Methoden aufgeklärt wurde.

4.5. Synthesen der Polymethin-carbonium-Ionen

Die nach den Synthesemethoden A-F (S. 35) zu erwartenden Carboniumionen mit carbocyclischen Endgruppen können symmetrisch oder unsymmetrisch aufgebaut sein. Durch Variation von Ausgangsverbindungen gelingt es, auf verschiedenen Wegen zum gleichen kationischen System zu kommen. Die Carboniumionen stellen insgesamt eine Gruppe von ähnlich aufgebauten,

strukturverwandten Farbstoffsystemen dar. Die Tabelle 8 enthält alle auf diese Weise gewonnenen Carboniumionen.

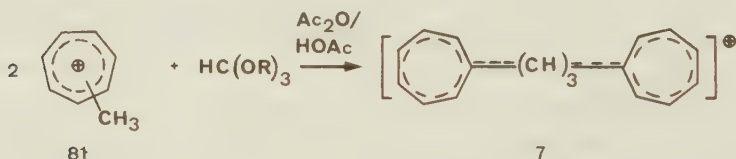
In den voranstehenden Abschnitten wurde die Eignung verschiedener Ausgangsverbindungen für Carboniumionen-Synthesen erörtert. Dabei wurde festgestellt, daß die Instabilität fulvenartiger Zwischenstufen die Darstellung von Carboniumionen aus Carbinolen und Kohlenwasserstoffen auf das Dibenzo[a,d]cyclohepten-System beschränkte (Methode A,B). Carboniumionen mit Cyclohepten-, Benzocyclohepten- und Diphenyl-cyclopropen-Endgruppen müssen durch Kondensation nach D-F gewonnen werden.

Tabelle 8 : Carboniumionen mit carbocyclischen Endgruppen der allgemeinen Form: $\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{---} \end{array} (\text{CH})_n \text{---} \begin{array}{c} \text{R}' \\ \text{---} \end{array} \right]^{\oplus}$; mit $n=1,3,5$ und $\text{R}=\text{R}'$ oder $\text{R} \neq \text{R}'$. Abkürzungen: S. 73
Es sind die Substanznummern, die Anzahl der Methin-
gruppen n und die Darstellungsmethoden A-F (s.S.35)
angegeben.

$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}' \\ \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} 7 \\ \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} 7 \quad 6 \\ \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} 6 \quad 7 \quad 6 \\ \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} 6 \quad 3 \quad 6 \\ \text{---} \end{array}$
$\begin{array}{c} 7 \\ \text{---} \end{array}$	1, 42a, D 1, 42b, F 3, 7a, E 3, 7b, F			
$\begin{array}{c} 7 \quad 6 \\ \text{---} \end{array}$	1, 43, D	1, 47a, D 1, 47b, F 3, 50, F 5, 62, F		
$\begin{array}{c} 6 \quad 7 \quad 6 \\ \text{---} \end{array}$	1, 44, D	1, 114, D	1, 51, A,B 3, 52, A,B	
$\begin{array}{c} 6 \quad 3 \quad 6 \\ \text{---} \end{array}$	1, 59, D	1, 61, D	1, 63	1, 55, F 3, 57, F
$\begin{array}{c} 6 \quad 5 \quad 6 \\ \text{---} \end{array}$	1, 45, D	1, 115, D	1, 53, A,B	---

4.5.1. Carboniumionen aus Methyltropylium- und Methylbenzotropylium-perchlorat und Ketonen (Methode D)

Nach der Methode D sind symmetrisch- oder unsymmetrisch substituierte Carboniumionen zugänglich, wobei die bekannte Reaktivität der Methylgruppe an Tropyliumsystemen in Kondensationsreaktionen mit Carbonylgruppen ausgenutzt wird. Ein Beispiel dafür ist die glatte Bildung von Bis-heptafulvenylmethyl-perchlorat (7) aus Methyltropyliumperchlorat (81) und Orthoameisensäureester. Diese, in einer Kurzmitteilung von K.HAFNER und Mitarbeitern⁸⁾ beschriebene Reaktion, zeigt bei Variation der Carbonylkomponente eine Anwendungsbreite, die nur dadurch eingeschränkt ist, daß die Methyl-Komponenten vielfach schwer zugänglich sind.

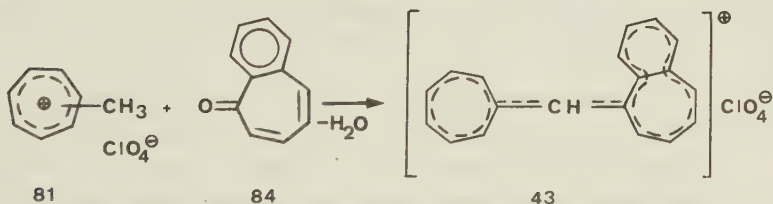


Wenn bei der Reaktion E Acetanhydrid⁸⁾ als Lösungsmittel benutzt wird, entstehen polymere Nebenprodukte; die Ausbeuten sind dadurch niedrig, und eine Reinigung der Farbsalze ist erschwert, wenn nicht sogar unmöglich^{5b)}. Durch mühsame Heißextraktion mit Acetonitril können aber in 60-prozentiger Ausbeute Perchlorate⁸⁾ gewonnen werden. In dieser Arbeit wurde das Verfahren dahingehend verbessert, daß zu einer Eisessiglösung der Ausgangsverbindungen nur geringe Mengen Acetanhydrid zugegeben wurden; dadurch erhöhte sich die Ausbeute und die anschließende Reinigung gestaltete sich einfacher.

Dieses Verfahren entspricht etwa dem von JUTZ und Mitarbeitern^{5a-c)} bei der Synthese von arylsubstituierten vinylogenen Tropyliumionen^{24-26, 29, 33-37)} angewendeten, wobei Methyltropyliumperchlorat mit einer großen Anzahl von Aldehyden in Eisessig kondensiert wurde. Die Kondensation sollte aber

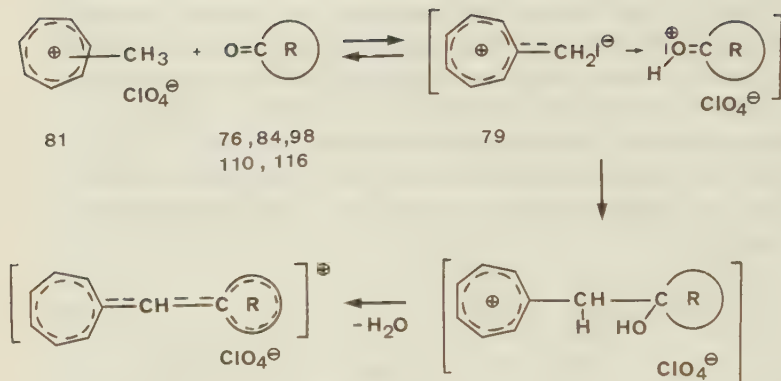
auch mit den reaktionsträgeren Ketonen carbocyclischer Systeme gelingen.

Tatsächlich erhält man unter etwas drastischeren Bedingungen (Zugabe von Acetanhydrid und Perchlorsäure) sowohl aus Methyl-tropyliumperchlorat (81) als auch aus 1-Methyl-2,3-benzotropyliumperchlorat (91) nach kurzem Erhitzen in hohen Ausbeuten tieffarbige Kondensationsprodukte von Tropon (76), 2,3-Benzo-cyclohepten-1-on (84), 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on (98), 2,3-Diphenylcyclopropen-1-on (110) und Fluorenon (116); z.B.:



Diese erstmals dargestellten, neuartigen symmetrisch - und unsymmetrisch- substituierten Farbsalze (42-45, 47, 59, 61) werden nach Abdampfen der flüchtigen Anteile im Vakuum, mehrmaligem Waschen mit absolutem Benzol und Äther aus Acetonitril oder Eisessig/Äther umgefällt, stellen insgesamt kristalline, tieffarbige Salze mit hohen Zersetzungspunkten dar und sind relativ sauerstoffunempfindlich. Die Einwirkung von Feuchtigkeit führt aber zur teilweisen Hydrolyse der Salze, wodurch z.B. der Erhalt befriedigender Analysenwerte oftmals erschwert wurde. Beim offenen Erhitzen verpuffen die Salze explosionsartig. Die Carboniumionen 114 und 115 konnten nur in Form ihrer Acetonitril-Lösungen erhalten werden.

Der Reaktionsablauf dieser Kondensation D kann analog zu den von JUTZ^{5a-c)} beschriebenen Befunden folgendermaßen interpretiert werden:



42 - 45 , 59

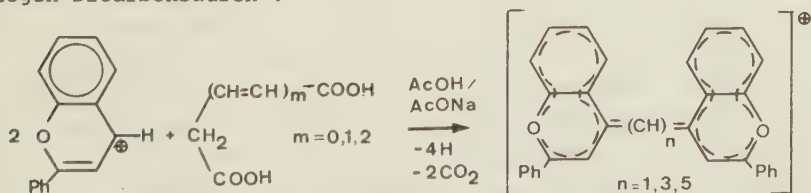
Zunächst entsteht durch Abspaltung von Perchlorsäure das Heptafulven 79 und das protonierte Keton. Nach HMO-Abschätzungen weist die fulvenartige Zwischenverbindung eine Ladungspolarisierung in Richtung auf das exocyclische C-Atom auf, die den elektrophilen Angriff des protonierten Ketons in einer rascheren Folgereaktion unter C-C-Verknüpfung ermöglicht. Der mit der H_2O -Eliminierung einhergehende Konjugationsgewinn begünstigt die abschließende säurekatalysierte Wasserabspaltung zum resonanzstabilisierten Kation.

Die Eigenschaften der Carboniumionen sind in der Tabelle 9 (S.72) aufgeführt; die physikalisch-chemischen und chemischen Daten werden in einem gesonderten Abschnitt behandelt.

4.5.2. Kondensation von Carboniumionen mit Dicarbonsäuren zu symmetrisch-substituierten Polymethinen (Methode F)

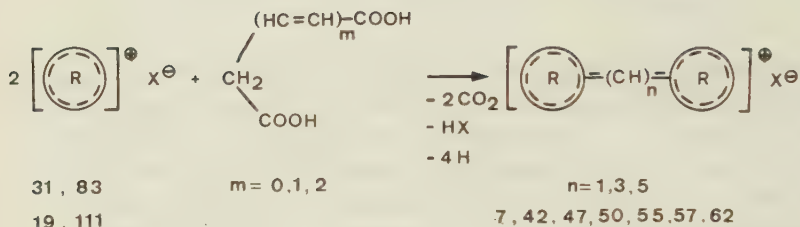
Die Elektrophilie resonanzstabilisierter kationischer π -Systeme, wie der Tropylium- oder der Cyclopropenyl- Ionen, zeigt sich in ihrer Reaktivität gegenüber aktivierten Methylengruppen. Zum Beispiel entstehen mit Malonsäurederivaten Mono- und Ditropyliden-malonsäurederivate, die unter bestimmten Bedingungen⁹⁰⁻⁹²⁾ in Heptafulven- bzw. Triafulvenverbindungen übergehen können. Die anschließende Reaktion der fulvenartigen Komponenten mit einem Carboniumion führt unter gleichzeitiger Dehydrierung zu Kationen mit durch Methinketten verknüpften carbocyclischen Endgruppen.

Eine ähnliche Reaktion beobachteten R. WIZINGER und H.v. THOBEL⁹³⁾ bei der Synthese von Cyaninfarbstoffen aus Flavylium-perchlorat und Malonsäure, Glutaconsäure und weiteren vinylogenen Dicarbonsäuren :



Die Umsetzung ist mit doppelter Kondensation, Decarboxylierung und Dehydrierung verbunden; das Schicksal des Wasserstoffs im Rahmen der Dehydrierung blieb ungeklärt.

Nach den von R. WIZINGER und H.v. THOBEL⁹³⁾ angegebenen Reaktionsbedingungen konnten Tropylium- (31), Äthoxy-tropylium- (83a b), Benzotropylium- (19) und Äthoxy-diphenyl-cyclopropenyl- Ionen (111) mit Malon- und Glutaconsäure zu den symmetrischen Carbonium-Ionen 7b, 42b, 47b, 50, 55, 57 und 62 umgesetzt werden :

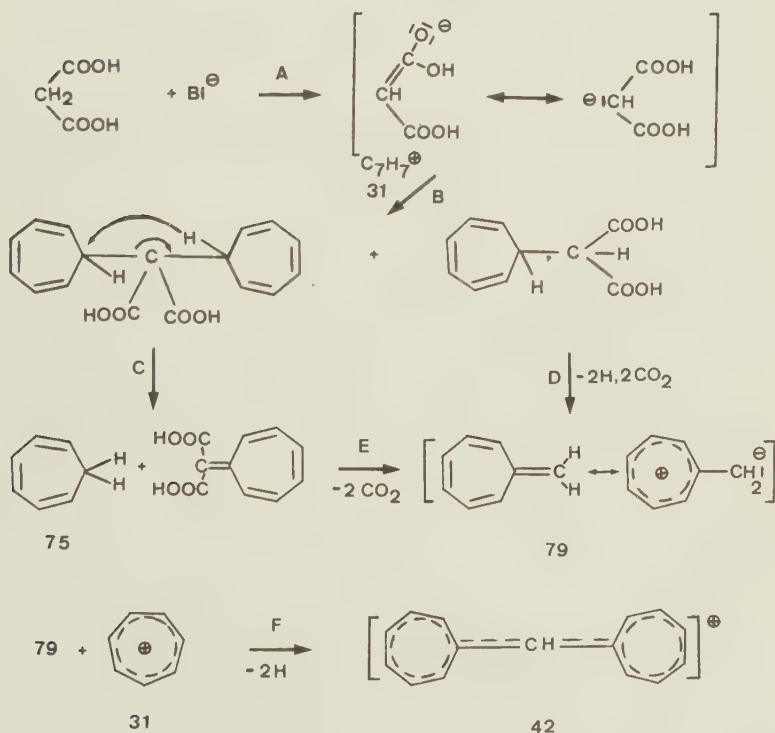


Besonders glatt verläuft die Umsetzung von Benzotropylium-perchlorat (19) mit Malonsäure. Dabei wird die Lösung von Benzotropyliumperchlorat (19), Malonsäure und Natriumacetat in absolutem Eisessig bei Raumtemperatur gerührt und die anfangs gelbstichige Lösung verfärbt sich zunehmend grün. In der Wärme verläuft die Kondensation zum Farbstoff-System 47b rascher. Anfangs wurde die Reaktion unter Inertgas ausgeführt, jedoch zeigte es sich, daß die Gegenwart von Luft-sauerstoff die Ausbeuten nicht beeinträchtigt. Das Umsetzungsprodukt 47b fällt beim Stehenlassen teilweise in grün-schwarzen Nadeln aus. Beim Einengen der Mutterlauge erhält man ein tieffarbiges Öl, aus dem durch Heißeextraktion mit Eisessig oder Acetonitril weitere Fraktionen des Salzes 47b gewonnen werden können. In gleicher Weise verläuft die Kondensation von Benzotropyliumperchlorat (19) mit Glutaconsäure ($m=1$), bzw. Piperylen-dicarbonssäure ($m=2$) zu den Salzen 50 bzw. 62. Höhere vinyloge Dicarbonssäuren ($m=3$) konnten nicht eingesetzt werden, da sowohl die Säuren als auch die Polymethin-farbstoffe recht instabil sind und zur Polymerisation neigen.

Die Umsetzung von Äthoxy-substituierten Carboniumionen gelingt im allgemeinen leichter und erfordert mildere Bedingungen^{94a-c)} als Umsetzungen der unsubstituierten Ionen. Der Grund hierfür dürfte sein, daß anstelle der beiden Dehydrierungsschritte im Reaktionsschema (s. S.65) zwei einfache ROH-Eliminierungen treten. Es gelang die Umsetzung

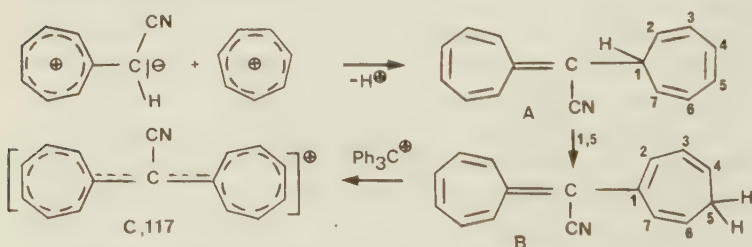
von Äthoxy-tropylium-salzen 83a,b und Äthoxy-diphenyl-cyclopropenylium-tetrafluoroborat (111) mit Malon- bzw. Glutaconsäure zu den Carboniumionen 7b, 42b, 55 und 57.

Am Beispiel der Reaktion von Tropyliumionen und Malonsäure soll der Versuch einer Interpretation des Kondensationsmechanismus unternommen werden :



Der Schritt A - die Bildung des Carbanions aus der C-H-aciden Verbindung - stellt nach Untersuchungen des Arbeitskreises um M.E.VOL'PIN^{90a-c)} den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion dar. Die schnelle Reaktion B des

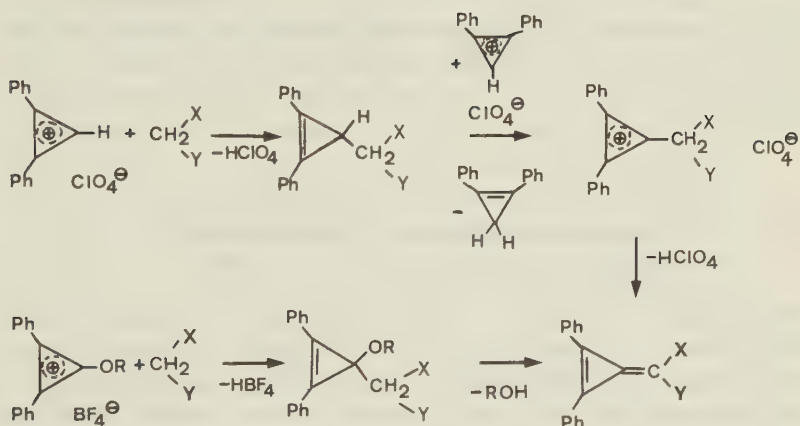
gebildeten Anions mit Tropyliumkationen ergibt zunächst mono- oder disubstituierte Tropilidenmalonsäuren, die einerseits nach KONROW⁹²⁾ zu Monocarbonsäuren und Alkyl-tropilidenen decarboxylieren, andererseits aber durch Dehydrierung und Decarboxylierung (D) in Heptafulvene (79) übergehen können. Am Beispiel des 8,8-Dicyano-heptafulvens konnten T.NOZOE und Mitarbeiter⁹¹⁾ diesen Reaktionsweg beweisen. Nach KONROW⁹²⁾ können aus den Ditropiliden-derivaten durch Erhitzen ebenfalls Fulvene gebildet werden, die nach E in die resonanz-stabilisierten Heptafulvene übergehen. HMO-Abschätzungen zeigen eine Ladungspolarisierung in Fulvenen in Richtung auf das exocyclische C-Atom. Die weitere Reaktion des Fulvens an diesem C-Atom mit einem Carboniumion liefert einen Kohlenwasserstoff, der unter diesen Reaktionsbedingungen sofort zu dem stabileren Carboniumion 42b dehydriert wird. Dieser Reaktionsschritt konnte durch T.ODA^{95a,b)} untermauert werden, der aus 8-Cyano-heptafulven und Tropylium- bzw. Äthoxy-tropylium-perchlorat Verbindungen erhielt, die erst nach thermisch-erlaubter antarafacialer 1,5-Hydrid-Verschiebung in das Isomere B befähigt waren, durch einen Hydridaustausch in das Cyan-derivat C überzugehen. Dieses Kation C stellt ein Cyan-derivat des in dieser Arbeit erstmals synthetisierten Heptafulvenyl-tropylium-perchlorats (42b) dar.



Analoge Umsetzungen in der Reihe der Dibenzo[a,d]cycloheptene konnten wegen der Reaktionsträgheit von Dibenzo[a,d]tropylium-Ionen gegenüber nucleophilen Reagentien nicht durchgeführt werden.

Umsetzungen von Diphenyl-cyclopropenyl-salzen mit C-H-aciden Verbindungen sind bekannt^{94b,c;96)}. Für die Reaktionen der Carboniumionen 16 und 111 wurde folgender Reaktions-

verlauf postuliert^{94b,c)}:



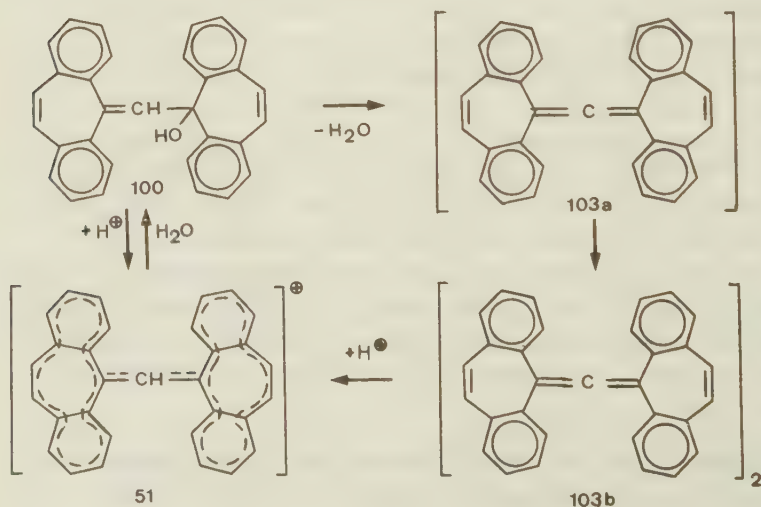
Der erste Schritt stellt eine elektrophile Substitution eines Methylenprotons der C-H-aciden Komponente durch das Cyclopropenylum-Kation (16) dar. Der entstehende Kohlenwasserstoff geht mit einem weiteren Carboniumion 16 einen Hydridaustausch ein. Das dabei entstehende Kation spaltet HX ab, wobei ein Triafulvenderivat gebildet wird, das schließlich mit einem weiteren Cyclopropenylumion zu substituierten Carboniumionen reagieren kann. Daneben können allerdings auch Substitutionsreaktionen zu Mono-alkyl-cyclopropenen eintreten^{94b,c)}. Bei Anwesenheit einer Base bleibt diese Kondensationsreaktion auf der Stufe der Fulvene stehen (91,92,94b,c;96). Das zugesetzte Natriumacetat unterstützt als Säureacceptor die Bildung der Fulvene und erlaubt offenbar die weitere Kondensation zum resonanzstabilisierten Carboniumion. Im Gegensatz dazu liefern Äthoxycyclopropenylumionen 111 mit C-H-aciden Verbindungen ein Äthoxyderivat, das unter Alkoholeliminierung zum 94b,c Triafulven weiterreagiert. Hier tritt das Cyclopropenylum-Ion nicht als Oxidationsmittel auf.

Ein Hinweis, daß die Kondensationen über eine Fulvenstufe verlaufen, lieferte die erfolgreiche Umsetzung von Dibenzo-

[a.d]heptafulven (99a) mit Äthoxy-diphenyl-cyclopropenyl-
tetrafluoroborat (111) in Eisessig zu dem Farbsalz 63, einem
roten Produkt, dessen Elektronenspektrum den Erwartungen ent-
spricht.

4.5.3. Dibenzo[a,d]cyclohepten-Carboniumionen (Methode A und B)

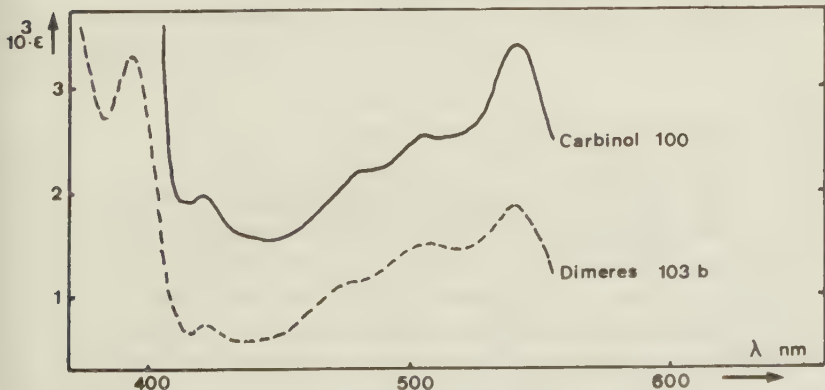
Nach den Methoden A und B werden Carbinole oder Allene durch
Einwirkung von Säuren in die entsprechenden Carboniumionen
überführt. Im Abschnitt 4.5.2. wurde bereits erwähnt, daß
die Carbinole 100-102 und die Dimeren 103b- 105b zur Bildung
von Carboniumionen befähigt sind. Erstaunlicherweise ent-
steht aus dem Carbinol 100 und seinem Dehydratisierungspro-
dukt 103b jeweils das gleiche Carboniumion 51. Diese Erschei-
nung ist bei der Untersuchung von Allen-Dimeren bisher noch
nicht beobachtet worden und soll hier etwas ausführlicher be-
schrieben werden. Das nachstehende Reaktionsschema zeigt die
Zusammenhänge, die zwischen dem Carbinol 100, seinem Dehydra-
tisierungsprodukt 103b und dem Carboniumion 51 bestehen :



Durch Einwirkung von Perchlorsäure auf eine ätherische Lösung des Carbinols 100 unter Zugabe einiger Tropfen Perchlorsäure entsteht sofort in hohen Ausbeuten das kristalline, weinrote Perchlorat 51. Dieses schwach-acide Carboniumion ist äußerst hydrolyse-empfindlich und geht beim Behandeln mit Wasser in das Carbinol 100 über. Andererseits entsteht durch Wassereleminierung aus dem Carbinol 100 ein Allen, das sich sofort zu einem Bismethylen-cyclobutan-Derivat 103 stabilisiert. Das Dimere 103b bildet aber beim Zusatz von Mineralsäuren das Carboniumion 51.

Zur quantitativen Untersuchung dieses Phänomens wurden äquimolare Mengen des Carbinols und des Dimeren in Eisessig gelöst. Nach Zugabe von Perchlorsäure treten jeweils die gleichen Mischfärbungen auf und nach etwa 5 Minuten die rote Farbe der Kationenlösungen. Die Elektronenspektren beider Lösungen (Abb.15) zeigen einen parallelen Verlauf und beweisen, daß die gleichen chromophoren Systeme vorliegen müssen. Man erkennt aber auch die Intensitätsunterschiede beider Spektren:

Abbildung 15 : Elektronenspektren der Kationen 51 aus Carbinol 100 und dem Dimeren 103b in Eisessig

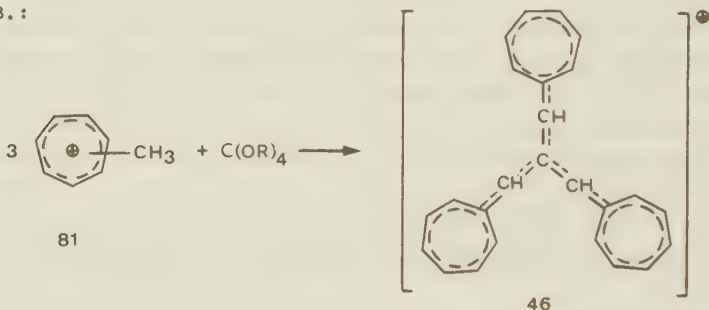


Offenbar bildet sich aus einem Moläquivalent des Dimeren nur ein Moläquivalent Carboniumion, obwohl bei einer Spaltung des Dimerisierungsproduktes 103b in zwei Allen-Moleküle die doppelte Carboniumionen-Menge erwartet wird. Über die genaue Bildung eines gleichen Chromophors aus dem Carbinol und dem Dimeren

konnte bisher keine weitere Information gewonnen werden. Die Hydrolyse beider Kationenlösungen ergibt dünnschichtchromatographisch identische Carbinole, die mit dem ursprünglichen Carbinol 100 verglichen wurden.

4.5.4. Versuch der Darstellung von Carboniumionen
mit drei carbocyclischen Resten
 (Carboniumionen-Typ 2 und 3)

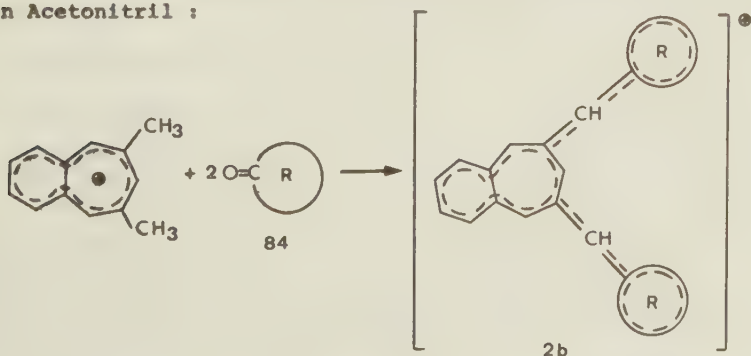
Carboniumionen des Typs 3 mit drei Kation-stabilisierenden carbocyclischen Resten sollten durch Kondensation von drei Moläquivalenten mit Orthokohlensäureester zugänglich sein, z.B.:



Wird diese Umsetzung in Eisessig in Gegenwart von wenig Acetanhydrid so durchgeführt wie im Abschnitt 4.4.1. beschrieben wurde, so tritt erst nach längerem Erhitzen eine Farbänderung der anfänglich hellgrünen Lösung nach blauviolett ein. Mehrere Ansätze ergaben nur dunkle, nicht zu verarbeitende Öle, die in Acetonitril kaum löslich waren. Auch hier scheint der Einsatz von Natriumacetat den Reaktionsverlauf günstig zu beeinflussen: Man erhält in diesem Fall nach Aufarbeitung tiefgefärbte Salze, die beim Erhitzen explosionsartig verpuffen. Die Ausbeute ist nach Abtrennen von Natriumacetat fast quantitativ. Ein Vergleich der UV/VIS-Spektren der Verbindung 46 und Bis-heptafulvenylmethyl-perchlorat 7 zeigt in Lage und Intensität vergleichbare Werte. Dieser Befund deutet auf die Bildung eines ent-

sprechenden Chromophors hin, obwohl im Massenspektrum kein Molpeak gefunden wird. Das Salz, das nicht unterhalb von 350°C schmilzt, ist offensichtlich außerordentlich stabil. Im bandenarmen IR-Spektrum kann nur die intensive Schwingung des $\text{ClO}_4^{\ominus}$ -Ions bei 1100 cm^{-1} identifiziert werden. Der Versuch, in gleicher Weise zu dem Benzocyclohepten-Analogen 65 zu gelangen, scheiterte. Es wurden lediglich unlösliche, harzige Kondensationsprodukte erhalten.

Eine zusätzliche Resonanzstabilisierung wäre auch in dem Carboniumion 2 zu erwarten, in welchem drei carbocyclische Gruppen miteinander verknüpft sind. Derartige Carboniumionen könnten durch Kondensation von 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropylium-perchlorat ^{20,97)} mit zwei Moläquivalenten eines Ketons (76, 84, 98, 110 oder 116) nach der Methode D gewonnen werden. Nachdem eine Testreaktion mit Benzaldehyd die prinzipielle Reaktionsfähigkeit des bivalenten Dimethylbenzotropylium-Ions gezeigt hatte, wurden Kondensationsversuche mit Tropon 76 und 2,3-Benzotropion 84 durchgeführt. Die Reaktionen finden zwar statt, liefern aber nur tiefgefärbte Öle, aus denen keine definierten Salze isoliert werden können. Im Falle der Reaktion mit Benzotropion 84 erhält man nach Heißextraktion rotbraune Lösungen des Kations 2b in Acetonitril :



Das längstwellige Absorptionsmaximum bei ca. 720-730 nm könnte dem Chromophor 2b entsprechen.

5. Eigenschaften der Carboniumsalze

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der hier erstmals dargestellten Carboniumsalze zeigen, daß der Einfluß der carbocyclischen Endgruppen auf die Stabilität der Ionen in gleicher Weise wirken, wie bei den bekannten aryl-substituierten Kationen. Die Farbsalze zeigen eine erstaunliche Beständigkeit gegenüber Oxidationsmitteln, besitzen meist sehr hohe Zersetzungspunkte und sind teilweise kristallin. In der Tabelle 9 sind neben den Analysenwerten die Zersetzungspunkte der Salze und die Farben der Kationenlösungen angegeben. Da sich die Salze bei längerem Erwärmen zersetzen, muß beim Umkristallisieren und beim Trocknen darauf geachtet werden, die Salze nicht höher als 50- 60°C zu erhitzen. Die Farbsalze sind empfindlich gegenüber Basen, wobei z.B. mit Hydroxylionen die konjugaten Carbinole der Carboniumionen entstehen. Darüber und über die Aciditäten der Polymethincarboniumionen wird in den Abschnitten 5.5.1. und 6.1. berichtet.

Tabelle 9 : Eigenschaften der Polymethincarbonium-Salze

$(R_1)-(CH)_n-(R_2)^+ X^-$; $n = 1, 3, 5$; $X^- =$ Perchlorat (P), Tetrafluoroborat (F); $R_1, R_2 =$ carbocyclische Reste.
Abkürzungen vgl. Tab. 9 , S. 73.

Nr.	n	(R_1)	(R_2)	X^-	Zers.- Punkte	Brutto- formel	Analyse		Farbe
							Ber.	Gef.	
42a	1	⑦	⑦	P	300	$C_{15}H_{13}ClO_4$	C 61,54 (62,3) H 4,47 (5,03) Cl 12,11 (11,67)		rot
42b	1	⑦	⑦	F	260	$C_{15}H_{13}BF_4$	C 64,33 (64,48) H 4,68 (3,97)		rot
7	3	⑦	⑦	P	200	$C_{17}H_{15}ClO_4$	C 64,05 (65,44) H 4,74 (4,41) Cl 10,68 (11,01)		blau- violett
7	3	⑦	⑦	F	200	$C_{17}H_{15}BF_4$	C 66,38 (65,89) H 4,89 (4,82)		
43	1	⑦	⑦ ⑥	P	240	$C_{19}H_{15}ClO_4$	C 66,70 (65,84) H 4,40 (4,45) Cl 10,40 (10,48)		rot
44	1	⑦	⑥ ⑦ ⑥	P	350	$C_{23}H_{17}ClO_4$	Cl 9,04 (9,11)		dunkel- rot
45	1	⑦	⑤ ⑥ ⑥	P	350	$C_{21}H_{15}ClO_4$	Cl 9,71 (9,68)		rot- violett

Fortsetzung Tabelle 9:

Nr.	n	R ₁	R ₂	X [⊖]	Zers.- Punkt	Brutto- formel	Analyse ber. gef.	Farbe
59	1	⑦	⑥-③-⑥	P	300	C ₂₃ H ₁₇ ClO ₄	Cl 9.04(9.14)	rot
47	1	⑥⑦	⑦⑥	P	200	C ₂₃ H ₁₇ ClO ₄	C 70.31(70.80) H 4.36(4.48) Cl 9.03(9.20)	smaragd- grün
48	3	⑥⑦	⑦⑥	P	200	C ₂₅ H ₁₉ ClO ₄	C 71.68(71.98) H 4.57(4.57) Cl 8.47(8.36)	blau- grün
62	5	⑥⑦	⑦⑥	P	200	C ₂₇ H ₂₁ ClO ₄	C 72.35(71.97) H 4.73(4.68) Cl 7.97(7.85)	violett- blau
61	1	⑥⑦	⑥-③-⑥	P	120	C ₂₇ H ₁₉ ClO ₄	C 73.20(72.91) H 4.32(4.45) Cl 8.02(8.01)	wein- rot
114	1	⑥⑦	⑥⑦⑥	P	-	C ₂₇ H ₁₉ ClO ₄	*	dunkel- rot
115	1	⑥⑦	⑥⑤⑥	P	-	C ₂₅ H ₁₇ ClO ₄	*	wein- rot
51	1	⑥⑦⑥	⑥⑦⑥	P	185	C ₃₁ H ₂₁ ClO ₄	C 75.33(75.76) H 4.29(4.40)	blau- violett
52	3	⑥⑦⑥	⑥⑦⑥	P	170- 180	C ₃₃ H ₂₃ ClO ₄	C 76.36(78.59) H 4.46(4.84) Cl 6.83(6.48)	violett
53	1	⑥⑦⑥	⑥⑤⑥	P	110	C ₂₉ H ₁₉ ClO ₄	C 74.57(75.21) H 4.10(5.90)	rot- violett
63	1	⑥⑦⑥	⑥-③-⑥	F		C ₃₁ H ₂₁ BF ₄	-	rot
55	1	⑥-③-⑥	⑥-③-⑥	F	150- 152	C ₃₁ H ₂₁ BF ₄	C 77.52(77.31) H 4.41(4.14)	ocker- gelb
57	3	⑥-③-⑥	⑥-③-⑥	F	170	C ₃₃ H ₂₃ BF ₄	C 78.28(78.06) H 4.58(4.53)	oliv- grün

Abkürzungen: ⑦ = Cyclohepten-, ⑥⑦ = Benzocyclohepten-,

⑥⑦⑥ = Dibenzo[a.d]cyclohepten-, ⑥⑤⑥ = Fluoren-,

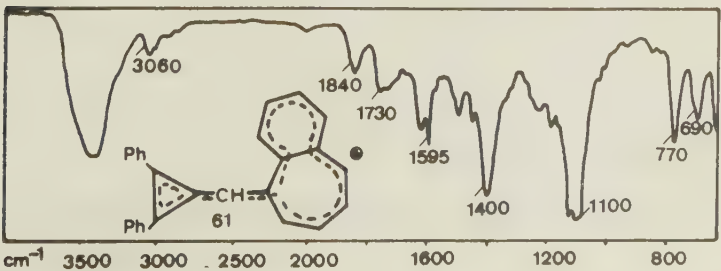
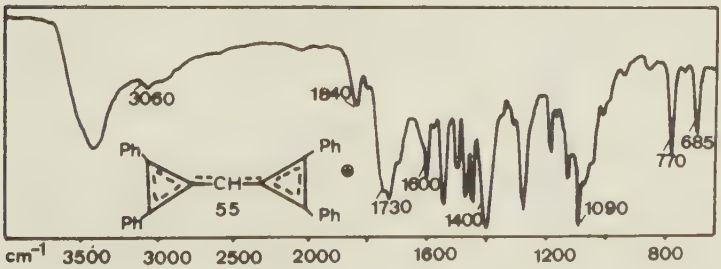
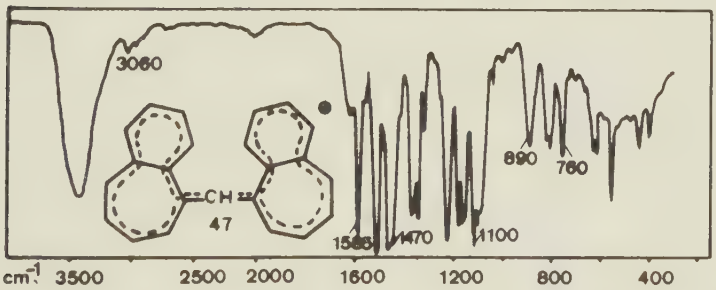
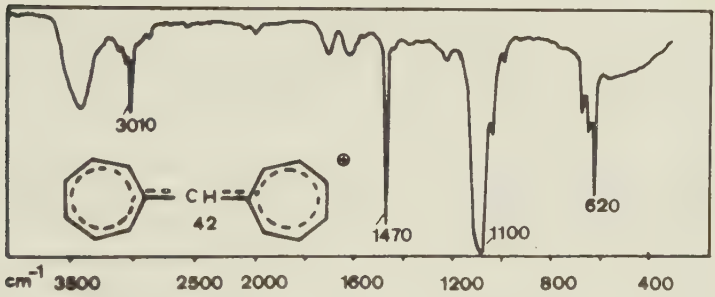
⑥-③-⑥ = Diphenyl-cyclopropen-Rest,

*) nur als Lösungen der Farbsalze gewonnen.

5.1. Ultrarot-Spektren

Carboniumionen, die Cyclohepten- bzw. Benzocyclohepten-Reste enthalten, zeigen in ihrem Ultrarot-Spektrum jeweils starke Banden bei 1400 cm^{-1} , die den C=C-Valenzschwingungen von Tropyliumionen-Systemen zugeschrieben werden. Ihr Vorhandensein stellt daher einen wichtigen Strukturhinweis für Carboniumionen mit Cycloheptenresten dar. Neben diesen Banden zeigen die dargestellten Polymethin-Kationen intensive Absorptionen bei etwa 1100 cm^{-1} , die den Perchlorat- bzw. Tetrafluoroborat-Anionen zuzuordnen sind. Bei benzoanellierten Tropyliumsystemen treten die für o-disubstituierte Aromaten typischen Banden zwischen 700 und 800 cm^{-1} auf. Ansonsten weisen die IR-Spektren keine charakteristischen Banden auf, es sei denn, daß Cyclopropenylum-Reste vorhanden sind: In diesem Fall finden sich charakteristische Absorptionen bei 1400 und 1830 cm^{-1} . Die 1400 cm^{-1} -Bande ist in einigen Fällen einfach aufgespalten und wird von R.WEST und Mitarbeitern⁹⁸⁾ einer Skelettschwingung des Dreiringes zugeschrieben. Die Aufspaltung der Bande soll durch eine Schwingungsverdoppelung im Kristallfeld des Festkörpers verursacht werden. Da in allen hier zur Diskussion stehenden Untersuchungen die Salze im Festzustand in KBr als Trägermaterial aufgenommen wurden, könnte die Aufspaltung die gleichen Ursachen haben. In der Vergangenheit ist eine ausführliche Diskussion darüber geführt worden, welche der Banden im IR-Spektrum von Cyclopropenverbindungen der C=C-Valenzschwingung zugeordnet werden kann^{94b,c; 96, 99)}. Nach neuesten Untersuchungen von R.W.MITCHELL und J.A.MERRITT¹⁰⁰⁾ kann man die C=C-Valenzschwingung von mehrfach-substituierten Cyclopropen-Systemen bei etwa 1830 cm^{-1} lokalisieren. Carboniumionen mit verschiedenen carbocyclischen Endgruppen zeigen in den IR-Spektren - wie zu erwarten - die charakteristischen Banden der jeweiligen Endgruppen. In den nachstehenden Abbildungen sind die IR-Spektren einiger typischer Vertreter kationischer Polymethine wiedergegeben.

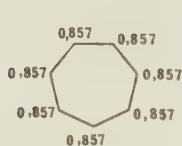
Abbildung 16: IR-Spektren typischer kationischer Polymethine (in KBr)



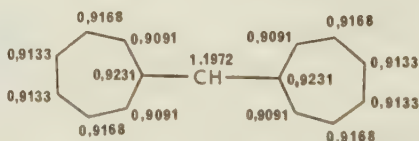
5.2. Kernresonanz-Spektren

Die kernresonanzspektroskopische Untersuchung der Carboniumionen wurde durch deren meist nur geringe Löslichkeit - selbst in polaren Lösungsmitteln - erschwert oder verhindert. Da in den Polymethin-carboniumionen außer olefinischen und aromatischen Protonen keine weiteren Protonensorten vorhanden sind, können von den NMR-Spektren nur in eingeschränktem Maße Informationen erwartet werden. Immerhin wäre es aber denkbar, daß die z.T. sehr unterschiedlichen Ladungsdichten an den einzelnen Zentren dieser ionischen Systeme zu einer deutlichen Strukturierung der Spektren führen könnten.

In den NMR-Spektren der symmetrischen Polymethine mit Cyclohepten-Resten als Endgruppen ist lediglich ein breites Singulett zu erkennen. Offensichtlich fallen die Signale der Methinprotonen mit denen der Siebenring-Protonen zusammen; die Signale der einzelnen Protonensorten sind dem Spektrum nicht zu entnehmen. Die chemische Verschiebung der Protonensignale im Heptafulvenyl-tropylium-Kation 42 nach höherem Feld ($\tau = 1,7-2,2$) als diejenigen des unsubstituierten Tropylium-Systems ($\tau = 0,91$) entspricht der Abnahme der positiven Ladung von $1/7$ im Tropyliumion (31) zu $1/15$ im Carboniumion 42, wenn die Ladungsverteilung in den Kationen verglichen wird :



31



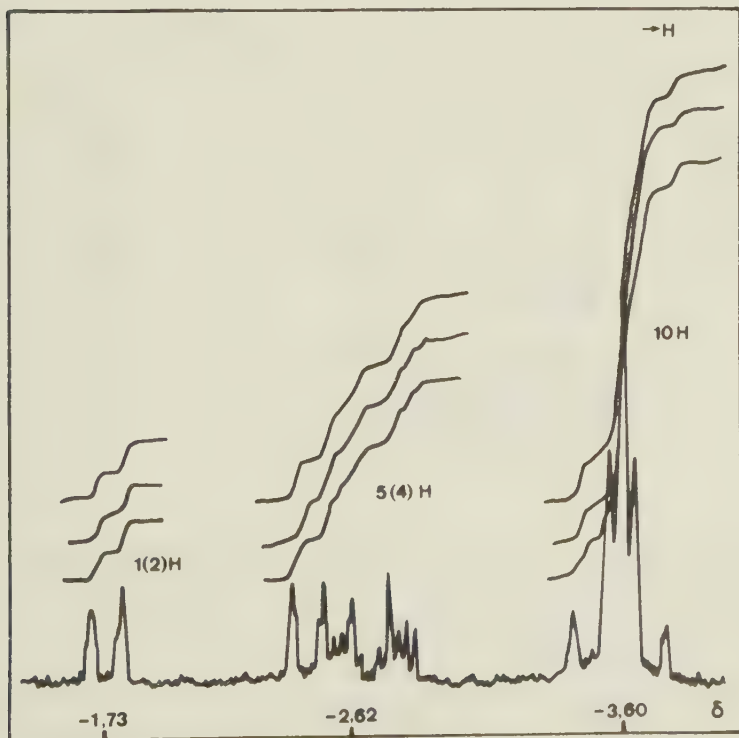
42

Diese Befunde entsprechen den theoretischen Erwartungen, daß im Carboniumion 42 weitestgehend Ladungslokalisierung vorliegt. Bei der Interpretation des NMR-Spektrums des 8-Cyanoheptafulvenyl-tropyliums 117 (vgl. S. 66) kam M. ODA⁹⁵) zu ähnlichen Ergebnissen.

Benzotropylium-Reste als Endgruppen führen in den NMR-

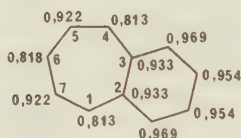
Spektren der Carboniumionen zu einer Auffächerung der Signale (vgl. Abb. 17), wobei die Signale bei hohem Feld mit großer Wahrscheinlichkeit den Aromatenprotonen, die bei niedrigem Feld jedoch den Signalen der Siebenringprotonen und denen der Polymethinbrücke zugeordnet werden müssen, z.B. in 47 :

Abbildung 17 : Kernresonanzspektrum von Polymethincarbonium-Salz 47 in $\text{F}_3\text{C-COOH}$. ($\text{F}_3\text{C-COOH}$ als innerer Standard)

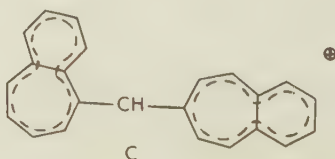
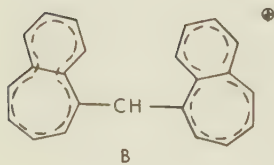
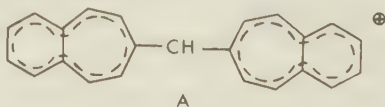


Eine befriedigende Deutung des abgebildeten Spektrums war bisher noch nicht möglich. Allerdings erkennt man die Protonensignale o-Wasserstoffe am Benzoring-System bei niedrigerem Feld als die übrigen des Siebenring- und Benzoring-Systems. Durch massenspektroskopische Untersuchungen der aus den Lösungen in $F_3C-COOD$ zurückgewonnene Salze läßt sich nachweisen, daß wahrscheinlich nur zwei D-Atome in die Carboniumionen-Systeme eingebaut werden. Dieser Befund läßt sich mit den Ergebnissen von PRINZBACH⁹⁹⁾ vergleichen, der bei einem von ihm untersuchten Kation trotz mehrstündigen Behandeln mit $F_3C-COOD$ keinen nachweisbaren Wasserstoff-Deuterium-Austausch ausfind. Eine weitere Schwierigkeit in der Interpretation der Spektren liegt in der Unkenntnis der Verknüpfungspositionen am Benzocyclohepten-System mit der Methinkette. Die für das Benzotropylium-Ion (19) nach der einfachen HMO-Methode berechneten π -Elektronendichten zeigen, daß an den Zentren 1, bzw. 4 und 6 nicht signifikant verschiedene Werte auftreten :

Abbildung 18 : π -Elektronendichten am Benzotropylium-Ion (19)
Die Werte sind nach der einfachen HMO-Methode berechnet.

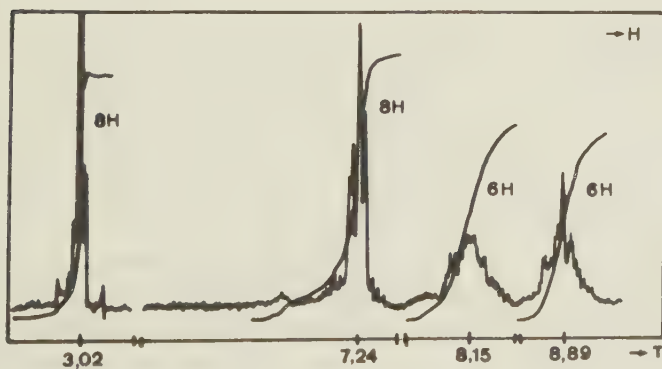


Es können nach den Carbonium-Synthesemethoden D Reaktionen sowohl in Position 1 (4) oder 6 erfolgen, wobei isomere Carboniumionen gebildet werden :

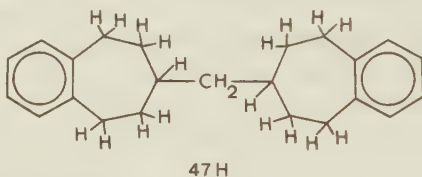


Um über die Verknüpfung nähere Auskunft zu erhalten, wurde das Salz 47 hydriert. Die Mikrohydrierung mit $\text{Pd}/\text{BaSO}_4^{111}$ in Eisessig ergab die Aufnahme von 5-5,5 Moläquivalenten Wasserstoff, was der Hydrierung der Methinkette bzw. der Siebenring-Kohlenstoffe und der Abspaltung von HClO_4 entspricht. Der entstehende Kohlenwasserstoff vom Schmp. $133-135^\circ\text{C}$ wurde NMR-spektroskopisch untersucht (Abb. 19)

Abbildung 19 : 100-MHz-NMR-Spektrum des Hydrierungsproduktes 47H in CCl_4 .¹⁰⁸⁾



Das NMR-Spektrum von 47H zeigt Signale bei $\tau = 3,02$ (m) der aromatischen Protonen der anellierten Benzoringe, bei $\tau = 7,24$ das Multiplett der benzyllischen Wasserstoffe am Siebenring sowie Multipletts bei $\tau = 8,15$ und $8,89$. Die Signalverhältnisse von $8 : 8 : 6 : 6$ können nur dahingehend interpretiert werden, daß eine symmetrische Verknüpfung der beiden Benzocyclohepten-Systeme (A) vorliegen sollte :



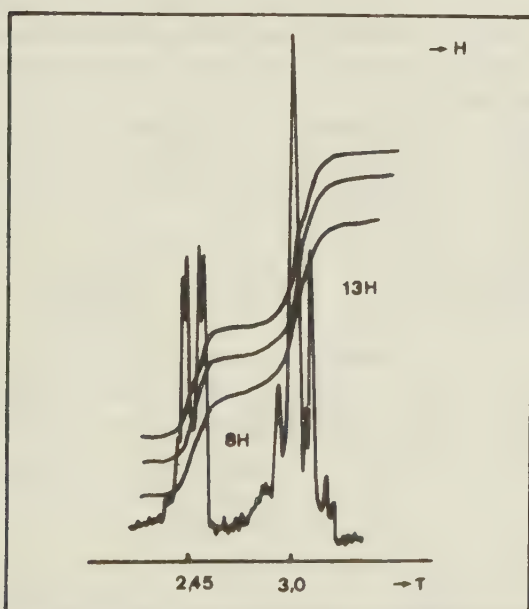
Eine Erklärung für die Bildung gerade dieses Isomeren 47H scheint darin zu bestehen, daß infolge der Abschirmung der Position 1 (bzw. 4) (vgl. Abb. 18) durch die Wasserstoffe an den Benzoringen aus sterischen Gründen eine Kondensation am Zentrum 6 des Benzotropyliumions eintritt. Die HMO-Berechnung ergibt für die isomeren Carboniumionen A-C fast identische Atomlokalisierungsenergien, so daß bei der Kondensation vorwiegend das sterisch begünstigte Isomere A mit der Verknüpfung an den Zentren 6 entstehen sollte. Das Massenspektrum des Kohlenwasserstoffs 47H zeigt neben dem Molpeak bei $m/e = 304$ ein Fragmentierungsprodukt bei $m/e = 159$, was der Abspaltung eines hydrierten Benzocyclohepten-Restes ($C_{11}H_{13}$) entspricht.

Bei den unsymmetrisch substituierten Carboniumionen bestehen die NMR-Spektren - soweit sie wegen der schlechten Löslichkeit überhaupt zugänglich sind - aus einem Multiplett im Olefin- und Aromatenbereich und sind nicht in einfacher Weise zu deuten. Immerhin läßt die Abwesenheit von Methylprotonen-Signalen erkennen, daß die Produkte keine Methylgruppen mehr enthalten, mithin eine Kondensation stattgefunden haben muß.

Bei den Diphenyl-cyclopropenylium-Carboniumsalzen 55 und 57 ist nach HMO-Abschätzungen die positive Ladung vorwiegend auf die C-Atome des Cyclopropen-Systems konzentriert. Die

Ladungsverteilung im Aromaten sollte zu einer Verminderung der Abschirmung besonders der Protonen in ortho-Stellung führen. Dementsprechend erscheinen sie bei niedrigerem Feld als die meta- oder para-Protonen (vgl. Abb. 20).

Abbildung 20 : NMR-Spektrum (100 MHz) von Diphenyl-triafulvenyl-diphenyl-cyclopropenylium-tetrafluoroborat (55) in $F_3C-COOH$ mit Tetramethylsilan als innerem Standard.



Wie auch bei anderen Diphenyl-cyclopropenylium-Ionen^{84,95)} 94b,c; 101) sind die Resonanzsignale der meta- und para-Protonen der Phenylreste nicht gegeneinander deutlich abgesetzt, sondern erscheinen als Multipllett zusammen mit dem Methinproton. Die bei niedrigem Feld erscheinenden ortho-Protonen sind in allen symmetrischen Carboniumionen deutlich von den übrigen Protonensignalen abgesetzt. Sie treten auch in allen unsymmetrisch substituierten Kationen-Spektren auf, die Diphenyl-cyclopropen-Reste enthalten. Die Integralverhältnisse stehen im Einklang mit der angenommenen Struktur.

5.3. Massenspektren

Die in dieser Arbeit erhaltenen kationischen Polymethine besitzen zum Teil sehr hohe Zersetzungspunkte; dadurch erhält man in den Massenspektren der Salze meistens nur Peaks von Fragmenten, die aber wichtige Hinweise auf die Struktur ergeben. Der erste Schritt der Zersetzung besteht offenbar in einer Abspaltung von HClO_4 oder HBF_4 zu einem Bruchstück, das im Massenspektrum als Peak mit höchster Masse erscheint. Der weitere Ablauf der Fragmentierung könnte - hier am Beispiel des Kations 47 (Abb. 21) dokumentiert - wie folgt formuliert werden :

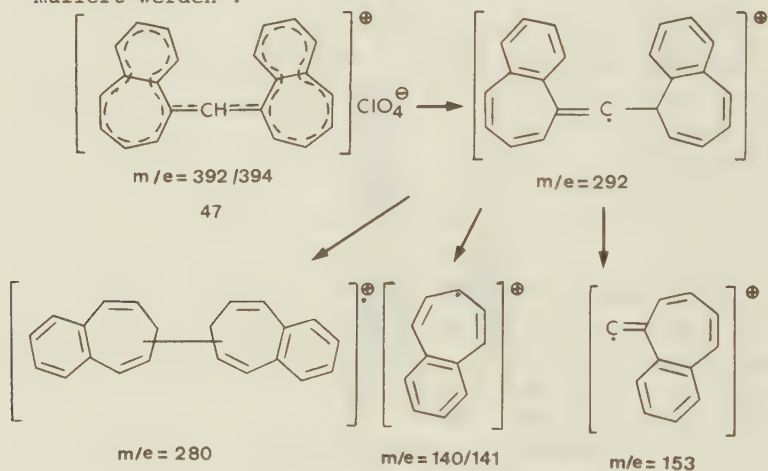
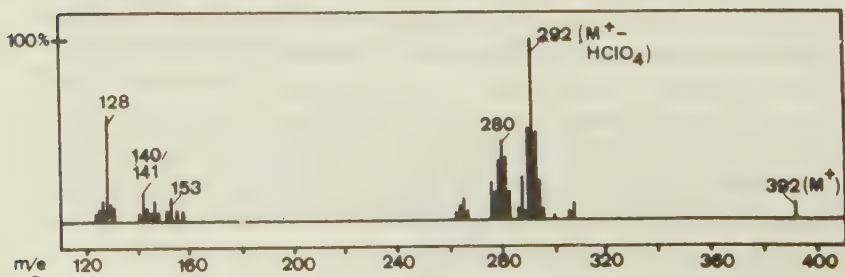
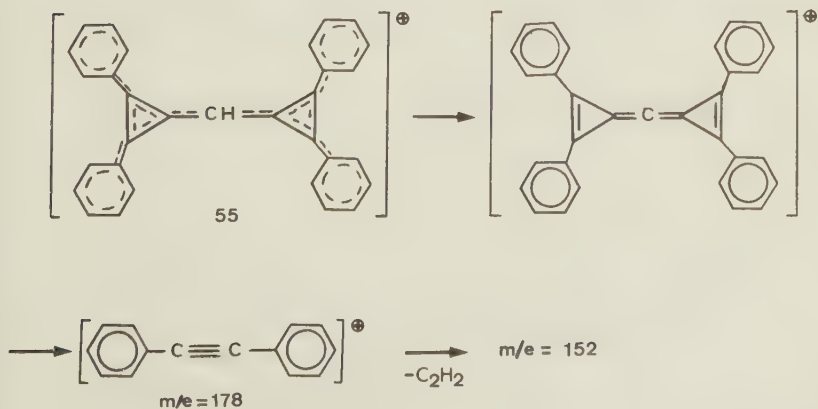


Abbildung 21 : Massenspektrum von 2,3-Benzoheptafulvenylbenzotropylum-perchlorat (47).



In diesem speziellen Fall ist sogar der Molpeak $m/e = 392/394$ zu erkennen. Neben dem HClO_4 -Eliminierungsprodukt ($m/e = 292/294$) ist ein ziemlich intensiver Peak bei $m/e = 140$ zu beobachten, der einem Benzotropylium-System (oder einem isomeren System) zugeordnet werden kann. Daneben treten bei $m/e = 153$ Peaks auf, die einem Benzoheptafulvenyl-Kation entsprechen könnten und die durch CH -Eliminierung unter Ringverengung des Benzotropyliumions gebildeten Naphthalin-Ionen. Bei höherer Empfindlichkeit werden zusätzlich Peaks bei höheren Masseneinheiten gefunden. Dieser Befund läßt sich auf folgende Weise erklären: Versuche, aus Carbinolen durch Wasserabspaltung zu allenartigen Kohlenwasserstoffen zu gelangen, haben gezeigt (vgl. S.68), daß Dimerisierungsprodukte entstehen. Da bei den Salzen im Massenspektrum zunächst Säureabspaltung erfolgt, könnte in der Probe vor der Ionisierung eine Dimerisierung erfolgen. Die höheren Masseneinheiten erklären sich dann als Fragmentationen dieser Dimeren.

Enthalten die Carboniumsalze Diphenyl-cyclopropenyl-Reste, so beobachtet man den Basis-Peak jeweils bei $m/e = 178$. Dieser Peak ist auf die Bildung von Diphenyl-acetylen-Ionen zurückzuführen, wie das bei vielen Diphenyl-cyclopropenyl-Abkömmlingen und auch beim Diphenyl-cyclopropenon (110) (Chelotropie von Kohlenmonoxid) festgestellt wurde¹⁰²⁾.



5.4. Elektronenspektren.

Die Elektronenspektren der dargestellten Carboniumionen im ultravioletten und sichtbaren Bereich wurden in absolutem Acetonitril und Methylenchlorid aufgenommen. In einigen Fällen werden nur die Lagen der längstwelligsten Absorptionsmaxima angegeben, sofern die Farbsalze nicht in fester Form isoliert werden konnten. Die Salze lösen sich in den angegebenen Lösungsmitteln mit intensiven, schönen Farben; die Kation-Lösungen sind relativ stabil gegen Sauerstoff. Da die Dibenzo-[a,d]cyclohepten-Carboniumionen 51-53 recht hydrolyse-empfindlich sind, wurden ihre Elektronenspektren in Acetonitril mit einem Zusatz von ca. 0,5 % 60-proz. HClO_4 aufgenommen. Die auf diese Weise erhaltenen Meßwerte sind in der Tabelle 10 zusammengefaßt. Die relative Genauigkeit, mit der sich die längstwelligsten Absorptionsmaxima bestimmen lassen, beträgt - bedingt durch ihre breite Strukturierung - ca. ± 1 nm und die der übrigen λ_{max} -Werte ca. $\pm 0,5$ nm. Für die $\log \epsilon$ -Werte muß mit einem Fehler von $\pm 0,05$ gerechnet werden.

Die Elektronenspektren von den hier untersuchten Polymethincarboniumionen (Abb. 22 und 23) weisen einen gleichen Verlauf auf und besitzen alle ein breites längstwelliges Absorptionsmaximum (vgl. Abb. 22 und 23).

Abbildung 22: Elektronenspektren von Polymethincarboniumionen (in Acetonitril): $[\textcircled{6}\textcircled{7} \rightleftharpoons (\text{CH})_n \rightleftharpoons \textcircled{7}\textcircled{6}]^{\oplus}$, $n=1$ (47), $n=3$ (50), $n=5$ (62).

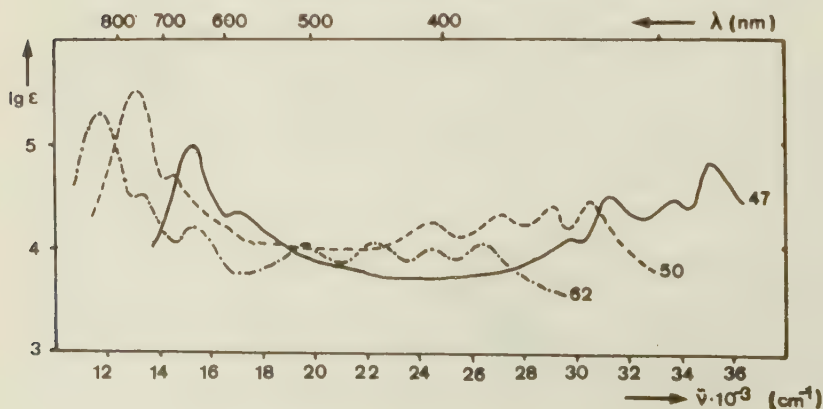
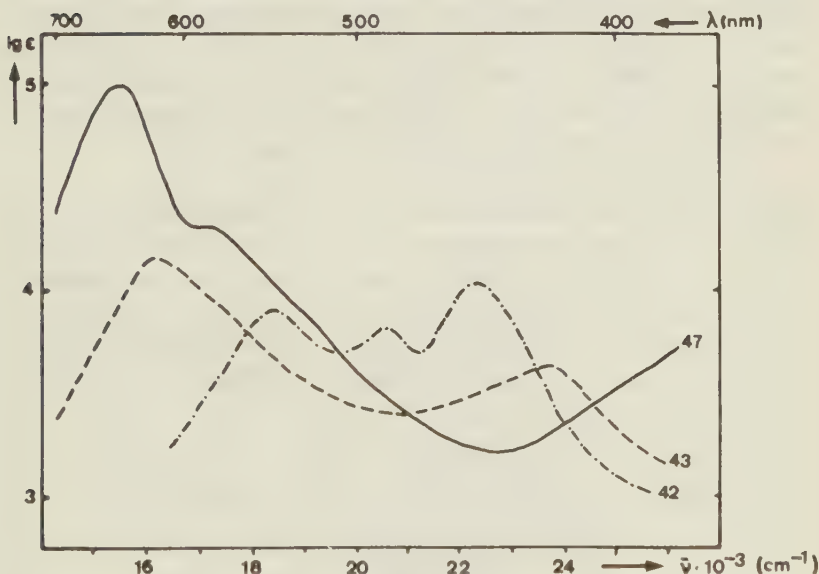


Abbildung 23 : Elektronenspektren von Polymethincarbonium-
ionen (in Acetonitril) Die Abkürzungen sind
in Tab. 9 angegeben: $\textcircled{7}=\text{CH}=\textcircled{7}^{\oplus}$ (42), $\textcircled{7}=\text{CH}=\textcircled{7}\textcircled{6}^{\oplus}$ (43),
 $\textcircled{6}\textcircled{7}=\text{CH}=\textcircled{7}\textcircled{6}^{\oplus}$ (47)



In der Reihe der Carboniumionen mit Tropyliumsystemen als stabilisierenden Endgruppen finden sich darüberhinaus vergleichbare Intensitäten, was auf einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei der Elektronenanregung zurückgeführt werden kann.

Erstaunlicher Weise bewirkt aber eine Benzoanellierung der Tropylium-Polymethin-Kationen nicht in allen Fällen eine entsprechende bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums, wie sie etwa bei benzologen Kohlenwasserstoffen oder in der Reihe der benzologen Tropyliumionen beobachtet wird³⁶⁾. Hier ist nur der Übergang vom Heptafulvenyl-tropylium-Ion (42) zum Benzoheptafulvenyl-tropylium-Kation (43) bzw. Benzoheptafulvenyl-benzotropylium (47), mit einer längerwelligen Absorption verbunden. Eine Di-benzo[a,d]cyclohepten-Gruppe zeigt in den Carboniumionen 44, 51, 52, 53 und 63, daß diese Gruppierung nicht zu einer

derartigen zu erwartenden bathochromen Verschiebung führt, sondern in einigen Kationenspektren eine gegensätzliche Verschiebung zu beobachten ist (Kationen 44, 51, 53 63). Im Abschnitt 4.3 wurde die hypsochrome Verschiebung bei Dibenzo-[a.d]cyclohepten-Systemen mit einer Einschränkung der Koplanarität des gesamten kationischen Systems erklärt, wobei durch die Verdrillung der Benzoringe am Siebenring und der carbocyclischen Reste um die Methinkette nur ein gewisser Teil des Chromophors in Konjugation stehen kann^{36b)}.

Tabelle 10 : Elektronenspektren von Carboniumionen.

Absorptionsmaxima in Acetonitril und Methylenchlorid; solvatochrome Verschiebung. Abkürzungen: S.73

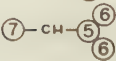
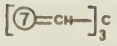
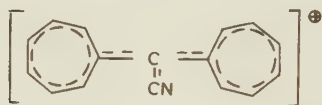
Nr.	Kation	Acetonitril			Methylenchlorid	
		$\lambda_{\max}$ (nm)	(lg ϵ)	$\tilde{\nu}_{\max}$ (cm ⁻¹)	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
42		545 (s)	(3,90)	18350	550	5
		483	(3,80)	20700		
		445 (s)	(4,02)	22470		
7		600	(3,92)	16670	605	5
		545	(3,99)	18350		
		532	(4,60)	18800		
		478	(4,29)	20920		
		350	(4,98)	28570		
43		620	(4,14)	16130	640	20
		430	(3,61)	23260	640	
44		608	(3,32)	16450	620	12
		502	(3,45)	19920		
45		600	(4,06)	16670	620	20
		502	(4,28)	19920		
		467	(4,29)	21410		
		256	(3,20)	39060		
		246	(3,19)	40650		
59		450	(4,49)	22220	474	24
		312 (s)	(4,01)	32050		
		295 (s)	(4,07)	33900		
		276	(4,10)	36230		
46		603	(4,24)	16580	610	7
		502	(4,18)	19920		
		470	(5,30)	21280		
47		645	(4,99)	15500	650	5

Tabelle 10, Fortsetzung

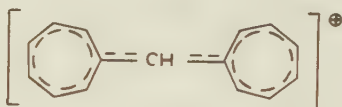
Nr.	Kation	Acetonitril		$\nu_{\max}^{(\text{cm}^{-1})}$	Methylenchlorid	
		$\lambda_{\max} (\text{nm})$	$(\lg \epsilon)$		$\lambda_{\max} (\text{nm})$	$\Delta \lambda (\text{nm})$
50		752 685	(5.48) (4.63)	13300 14600	754	2
62		850 (s) 755 644 506 467	(5.31) (4.53) (4.21) (4.02) (4.02)	11760 13250 15530 19760 21410	850	-
61		465	(3.58)	21510	480	15
51		540 501 390 375 345 (s) 307 272	(3.77) (3.66) (3.86) (4.03) (3.93) (5.05) (4.32)	18520 19950 25640 26670 28990 32570 36760	550	10
52		645 535 507 376 340 (s) 306 273	(3.30) (3.73) (3.62) (4.01) (3.94) (4.88) (4.30)	15270 18690 19720 26600 29410 32680 36630	650	5
53		545 515 (s) 392 (s) 381 (s) 330 304 269	(3.59) (4.47) (3.69) (3.90) (4.06) (4.80) (4.40)	18350 19420 25510 26250 30300 32890 37170	550	5
63		555	--	18180	570	15
55		306 (s) 296 286 281 (s)	(4.38) (4.59) (4.55) (4.31)	32680 33780 34870 35590	310	4
57		422 353 290 278	(4.16) (3.90) (4.03) (4.09)	23700 28330 34480 35970	425	3

Der Methinsprung in allen untersuchten Polymethin-carbonium-
ionen von einer zu drei C-H-Einheiten in der Methinkette
bewegt sich im Rahmen des Üblichen und beträgt etwa 80-100 nm.

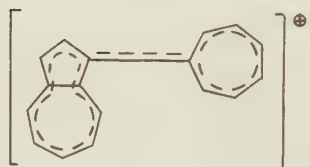
Zum Vergleich können die Absorptionsmaxima einiger bekannter
Carboniumionen-Systeme den hier beschriebenen gegenüberge-
stellt werden.



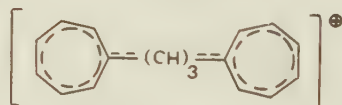
117, λ_{max} : 592 nm (lg ϵ : 4,41)



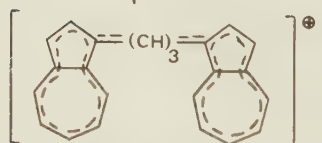
42, λ_i : 545 (3,90)



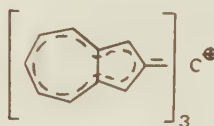
73, λ_i : 633 (3,70)



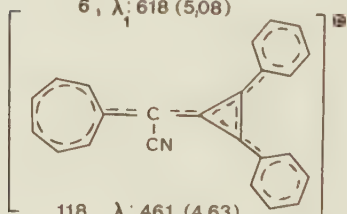
7, λ_i : 603 (3,92)



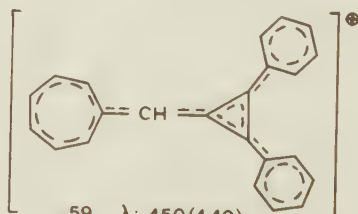
6, λ_i : 618 (5,08)



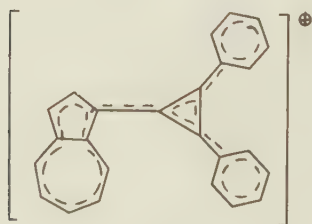
74, λ_i : 634 (4,20)



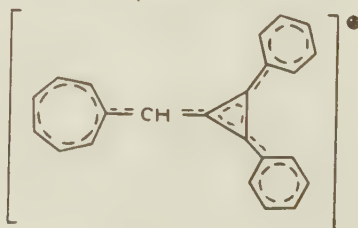
118, λ_i : 461 (4,63)



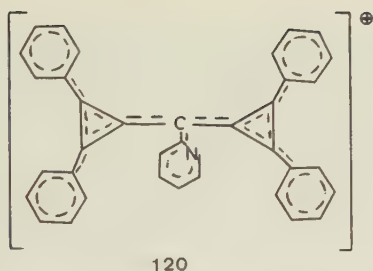
59, λ_i : 450 (4,49)



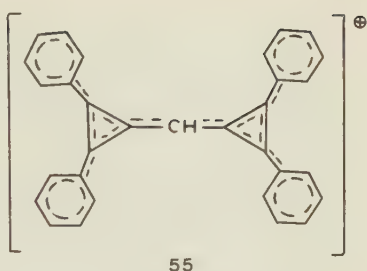
119, λ_i : 421 nm



59, λ_i : 450 (4,49)



$\lambda_{\max_1}: 350\text{nm} (\lg \epsilon: 4,46)$



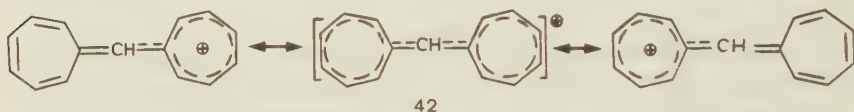
$\lambda_{\max_1}: 306\text{nm} (\lg \epsilon: 4,08)$

Beispielsweise lassen sich die Absorptionsmaxima der von M.ODA und Mitarbeitern dargestellten 8-Heptafulvenyl-8-cyanotropylium-Ionen^{95b)} (117) und Diphenyltriafulvenyl-cyano-tropylium^{95a)} (118) mit denen der Carboniumionen 42 bzw. 59 vergleichen. Annähernde Übereinstimmung der längstwelligen Absorptionen findet man auch zwischen dem Carboniumion 59 und dem von T.EICHER und A.HANSEN^{94a)} beschriebenen Azulenyl-diphenyl-cyclopropenylium-Kation 119. Das in dieser Arbeit auf andere Weise synthetisierte Carboniumion 7 (vgl. 4.5.2.) zeigte ein Elektronenspektrum, das in Lage und Intensität der Banden mit dem von K.HAFNER und Mitarbeitern⁸⁾ dargestelltem Kation gut übereinstimmt. Die Daten der Carboniumionen 6 und 73 lassen sich zu einem Vergleich der Spektren^{6b,7)} ebenfalls heranziehen. T.EICHER und A.HANSEN^{94a)} haben eine Reihe von Diphenyl-cyclopropenylium-salzen dargestellt, die heterocyclische Substituenten tragen, z.B. das Carboniumion 120. Die längstwelligen Absorptionsmaxima dieser Kationen lassen sich mit dem hier erstmals dargestellten Carboniumion 55 vergleichen, das als der Stammkörper jener Kationen aufgefaßt werden kann.

Vergleicht man die längstwelligen Absorptionsmaxima der Carboniumionen in Acetonitril und Methylenchlorid (Tab. 10), so zeigt sich eine bathochrome Verschiebung dieser Maxima beim Übergang vom polareren (Acetonitril) zum unpolaren (Methylenchlorid) Lösungsmittel. Die Größe dieser - als negative Solvatochromie¹⁰³⁾ bezeichneten-Verschiebung ist bei den unsymmetrisch substituierten Polymethin-Carboniumionen

stärker als bei den symmetrischen. Bei den symmetrisch-substituierten Ionen ist außerdem eine Verringerung der bathochromen Verschiebung mit wachsender Methinkette zu beobachten. Diese Solvatationseffekte lassen sich folgendermaßen interpretieren:

In den symmetrisch-substituierten Carboniumionen, beispielsweise in 42, bewirkt das Heptafulven-System als Elektronendonator und das Tropyliumion als Acceptor eine Ladungsdelokalisierung über das gesamte π -Elektronensystem ¹⁰⁴⁾:



Der Polymethinzustand ¹⁰⁵⁾ dieser Carboniumionen wird nur sehr wenig von Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität beeinflusst, was durch die geringe bathochrome Verschiebung um 2- 7 nm dokumentiert wird. Wird das Carboniumionen-System durch eine Verlängerung der Methinkette vergrößert, dann resultiert eine stärkere Elektronenverteilung, verbunden mit einer weiteren Abnahme des ohnehin recht schwachen Solvatationseffektes.

Enthalten die Farbstoff-Kationen dagegen verschiedenartige carbocyclische Endgruppen, so tritt eine deutliche negative Solvatochromie auf. Es entstehen aus den Polymethincarboniumionen durch die unsymmetrischen Ladungsverteilungen graduell polyen-ähnliche Systeme ¹⁰⁵⁾, deren polarer Grundzustand durch polare Lösungsmittel begünstigt wird. Der Anregungszustand wird durch das Lösungsmittel mit der kleineren Polarisationskraft gefördert. Die damit verbundene Erniedrigung des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges tritt als eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums in Erscheinung und beträgt zwischen 10- 20 nm.

5.5 pK-Bestimmungen der Carboniumionen

Zwischen den Carboniumionen, die als LEWIS-Säuren aufgefaßt werden können, und ihren konjugaten Carbinolen stellt sich in wasserhaltigen Medien das nachstehende Gleichgewicht ein:



Je nach Bildungstendenz der einzelnen Spezies liegt das Gleichgewicht 1 auf der Seite der Carboniumionen oder der Carbinole. Die Lage des Gleichgewichtes wird unter Berücksichtigung der im Abschnitt 3.1. diskutierten Vernachlässigungen durch den pK_R -Wert beschrieben.

$$pK_R^{\oplus} = pH + \lg \frac{[ROH]}{[R^{\oplus}]} + \lg a_{H_2O}$$

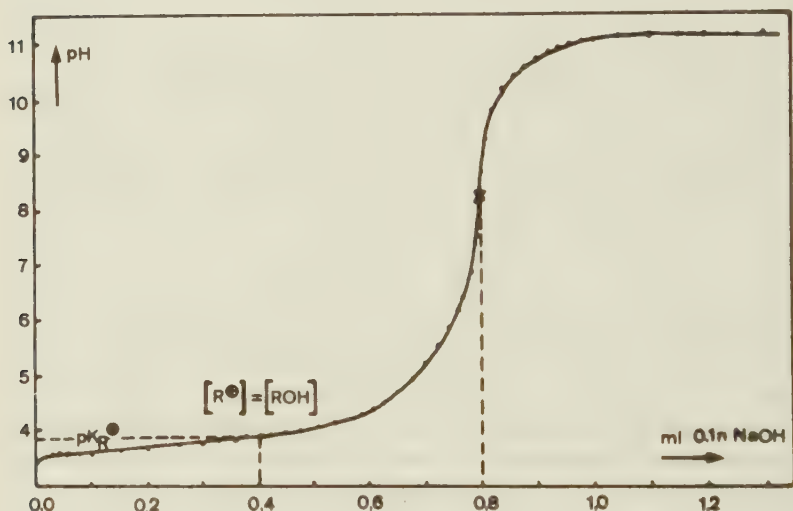
Danach kann man den pK_R -Wert eines Carboniumions durch eine pH-Bestimmung bei einem Konzentrationsverhältnis Carboniumion : Carbinol von 1 : 1 oder auf spektroskopischem Wege bestimmen. Die Aktivität des Wassers kann dabei vernachlässigt werden, da die relativen Aciditätsmessungen jeweils bei gleicher Wasserkonzentration ausgeführt werden.

5.5.1. Potentiometrische pK-Wert-Bestimmung

Zur potentiometrischen pK-Wert-Messung wurden die in dieser Arbeit erstmals dargestellten Carboniumsalze in $1,5 - 2,5 \cdot 10^{-3}$ molarer Lösung in Acetonitril : 0,1 n NaCl-Lösung (1:1; v/v) mit 0,1 n NaOH titriert. Die Messungen wurden in einem auf $25^{\circ} \pm 0,01^{\circ}C$ temperierten Titrationsgefäß unter Reinstickstoff an einer Einstab-Glaselektrode mit einem Präzisions-pH-Meter durchgeführt. Die Eichung der Meßanordnung mit Standard-Puffern für einen pH-Bereich von 1 - 13 wurde nach jeder dritten Messung wiederholt. Die Titrationsgeschwindigkeit betrug ca. 0,3 ml in 2 Minuten.

Der pH-Wert beim Halbneutralisationspunkt der resultierenden Titrationskurve entspricht dem jeweiligen $pK_R^\oplus$ -Wert des Carboniumions. Eine typische Titrationskurve ist in Abb.24 für das Carboniumion 47 angegeben.

Abbildung 24 : Titrationskurve von Carboniumion 47 in Acetonitril : 0.1 n NaCl (1:1; v/v) bei $25^\circ \pm 0.01^\circ\text{C}$ mit 0.1 n NaOH



Die in Acetonitril-Wasser gemessenen pK -Werte müssen für bessere Vergleiche mit bekannten pK -Werten von Kationen auf Wasser bezogen werden. Dazu kann man sich der Werte des Tropyliumions (31) in diesem Lösungsmittelgemisch^{5a-c)} ($pK_R^\oplus = +4.01$) und in Wasser²⁸⁾ ($pK_R^\oplus = +4.75$) bedienen. Da das Carboniumion 47 in Wasser löslich ist, konnte zusätzlich eine Kontrollmessung in diesem Medium durchgeführt werden, die für dieses Carboniumion die gleiche pK -Differenz wie beim Tropyliumion ergab ($pK_R^\oplus = +3.75$; $pK_w = +4.49$). Die Ergebnisse der Messungen und die Umrechnung auf den pK -Wert des Tropyliumions in Wasser sind in der Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11 : pK_w -Werte von Carboniumionen, gemessen in Acetonitril : 0.1 n NaCl (1/1; v/v), bei 25°C
 a) bezogen auf den pH-Wert des Tropyliumions ($pK_w = +4.75$)
 b) relativ zum Tropyliumion

Nr.	$(R_1)-(CH)_n-(R_2)^{\oplus}$	a) $pK_{R^{\oplus}}$	b) $\Delta pK_{R^{\oplus}}$
42	$(7)-CH-(7)$	4.49	-0.26
7	$(7)-CH_3-(7)$	4.49	-0.19
43	$(6)(7)-(7)$	5.84	+1.09
44	$(6)(7)(6)-(7)$	5.09	+0.34
45	$(6)(5)(6)-(7)$	5.59	+0.84
59	$(6)(3)(6)-(7)$	5.79	+1.04
47	$(6)(7)-CH-(7)(6)$	4.49	-0.26
50	$(6)(7)-(CH)_3-(7)(6)$	5.99	+1.24
62	$(6)(7)-(CH)_5-(7)(6)$	5.67	+0.92
61	$(6)(3)(6)-(7)(6)$	5.36	+0.61
55	$(6)(3)(6)-(6)(3)(6)$	5.29	+0.44
57	$(6)(3)(6)-(6)(3)(6)$	5.89	+1.14

Abkürzungen wie in Tabelle 9, S.73

Der potentiometrischen pK -Bestimmung sind dadurch Grenzen gesetzt, daß bei stärker aciden Carboniumionen mit pK -Werten unterhalb von ca. +3 in wässrigen Medien sofort Hydrolyse einsetzt und man anstelle der Carboniumionen die bei der Hydrolyse entstehenden Hydroniumionen mit Natronlauge titriert. Unterhalb von $pK = +3$ stellt das Hydroniumion die stärkste Säure dar. Daher kann man die pK -Werte der Dibenzo-cyclohepten-Carboniumionen 51-53 nicht auf diese Weise erhalten, sondern muß sie mit spektroskopischen Methoden ermitteln. Eine Diskussion der erhaltenen Meßergebnisse

wird im Rahmen der HMO-Betrachtungen der Carboniumionen durchgeführt.

5.5.2. Spektroskopische pK-Bestimmung

Mit Hilfe dieser Methode gelingt es, die pK-Werte stärker acider Carboniumionen zu ermitteln. Wie im Abschnitt 3.2 erläutert, stellt man diejenige Schwefelsäurekonzentration fest, bei der die Extinktion des längstwelligen Absorptionsmaximums des Carboniumions auf die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes abgesunken ist. Dieser Wert entspricht einem Carboniumion-Carbinolverhältnis von 1:1. Nach der von N.C. DENO und Mitarbeitern¹⁶⁾ aufgestellten Aciditätsskala ermittelt man nun den dieser Säurekonzentration entsprechenden J_O -Wert, der nach Gleichung 13

$$(13) \quad J_O = H_O + \lg H_2O = pK_{R^{\oplus}} + \lg \frac{[R^{\oplus}]}{[ROH]}$$

den $pK_{R^{\oplus}}$ -Wert des Carboniumions ergibt. N.C.DENO hat für derartige Carboniumionen-Systeme außerdem einen Wert C_O definiert, der die Aktivität des Wassers im Gleichgewicht 1 bei der Reaktion des Carboniumions mit Wasser mitberücksichtigt. Danach ist

$$C_O = pK_{R^{\oplus}} - \lg \frac{[R^{\oplus}]}{[ROH]}$$

Die optische pK-Wert-Bestimmung soll am Beispiel des Carboniumions 51 beschrieben werden.

Die Lösung (ca. 10^{-3} molar) des Carboniumions 51 in konzentrierter Schwefelsäure (96-proz.) wird durch stufenweisen Wasserzusatz verdünnt und dabei die jeweilige Extinktionsabnahme beim längstwelligen Absorptionsmaximum ($\lambda_{\max} = 540 \text{ nm}$) des Carboniumions spektroskopisch verfolgt. Es ergab sich, daß die optische Dichte für einen Wasserzusatz von 8 ml auf die Hälfte jenes Betrages gesunken war, der für die ursprüngliche Lösung des Kations in konzentrierter Schwefelsäure ge-

messen wurde. Dieser Wert entspricht dem Halbneutralisationspunkt und einer 19,2-proz. H_2SO_4 -Lösung. Aus der Aciditätstabelle ¹⁶⁾ für Schwefelsäure-Wasser-Gemische entnimmt man einen Wert für $C_o = -1,85$. Der $\text{pK}_R^\oplus$ -Wert für das Carboniumion 51 ist damit zu $-1,85$ festgelegt. Ein Vergleich mit dem auf gleiche Weise bestimmten $\text{pK}_R^\oplus$ -Wert des Dibenzo[a,d]tropylium-Ions (15) ($\text{pK}_R^\oplus = -1,90$ ^{20,25)}) zeigt, daß die Verknüpfung zweier Dibenzo[a,d]cyclohepten-Einheiten keine nennenswerte Aciditätserniedrigung ergeben hat. Wie ist dieses Ergebnis im Hinblick auf die Befunde zu interpretieren, die man beim Vergleich der $\text{pK}_R^\oplus$ -Werte des Diphenyl-methyl- und des 1,1,3,3-Tetraphenyl-allyl-Kations beobachtet? Dort findet man eine deutliche Aciditätserniedrigung bei der Verknüpfung zweier Diphenyl-methyl-Reste über eine CH-Brücke. Das DREIDING-Modell des Carboniumions 51 zeigt aber, daß die Ebenen der ohnehin nicht planaren Dibenzo[a,d]cyclohepten-Systeme (vgl. 4.3.) stark gegeneinander verdreht sein müßten. Damit wäre eine wichtige Voraussetzung des einfachen HMO-Modells - die Koplanarität des gesamten π -Systems - nicht erfüllt. Die Rechnungen ergeben dann zu hohe π -Energien für das Kation 51 und zu hohe Energiedifferenzen zwischen Kation und Carbinol, verbunden mit zu hohen Erwartungswerten für den $\text{pK}_R^\oplus$ -Wert. Die eingeschränkte Koplanarität nur der carbocyclischen Reste im Kation 51 scheint nicht ausschlaggebend für den sehr niedrigen $\text{pK}_R^\oplus$ -Wert zu sein. Eine starke sterische Behinderung des gesamten Polymethincarboniumions 51 vorausgesetzt, würde eine bessere Übereinstimmung des experimentell $\text{pK}_R^\oplus$ -Wertes und der berechneten Atomlokalisierungsenergie ergeben. Im übrigen ist diese pK -Bestimmung ¹⁶⁾ mit einem großen Fehler insofern behaftet, als im hier wichtigen H_2SO_4 -Konzentrationsbereich nur wenige Vergleichswerte vorliegen. Immerhin kann so der $\text{pK}_R^\oplus$ -Wert für das Kation 51 größenordnungsmäßig bestimmt werden ($\text{pK}_R^\oplus = -1,85$), was sich in der extremen Hydrolyseempfindlichkeit des stärker aciden Kations 51 deutlich zeigt.

6. Diskussion der Ergebnisse auf der Grundlage der HMO-Theorie

Als Grundlage einer Deutung und Systematisierung chemischer und physikalischer Eigenschaften einiger Carboniumionen-Systeme hat sich die HMO-Methode als nützlich erwiesen (vgl. 3.4. und 3.5.). Daher sollen die in dieser Arbeit erstmals dargestellten Polymethincarboniumionen auf die Zusammenhänge zwischen experimentell bestimmten und berechneten Daten untersucht werden. Diese theoretischen Daten sind durch Berechnung des der HUECKEL-Matrix entsprechenden Eigenwertproblems des π -Systems unter Berücksichtigung der Symmetrieverhältnisse zugänglich. Dabei wird ein Rechenprogramm in der Symbolsprache FORTRAN IV auf einer ICL-1909 benutzt. Es ergeben sich für die als planar angesehenen kationischen π -Elektronensysteme Werte, die wie folgt definiert sind :

Die Molekülorbitale Ψ_j werden als Linearkombination der Atomorbitale ausgedrückt :

$$(24) \quad \Psi_j = \sum_{j=1}^n c_{jr} \cdot \Phi_j \quad (c_{jr} = \text{HUECKEL-Koeffizienten;} \\ n = \text{Anzahl der Zentren})$$

Die Energien ϵ_j der Molekülorbitale werden durch Lösen der Determinatengleichung gewonnen und für n erlaubte Niveaus in der Form 25 angegeben,

$$(25) \quad \epsilon_j = \alpha + x_j \beta \quad (x_j = \text{Eigenwert-Koeffizienten})$$

wobei α das Coulombintegral des 2 p_z -Kohlenstoff-Orbitals ist und β das Resonanzintegral der C-C- π -Bindung und gleichzeitig die Energie-Einheit der HMO-Berechnungen. Es resultiert ein Energie-Eigenwertschema, aus dem sich beispielsweise elektronische Anregungsenergien entnehmen lassen. Die Gesamt- π -Energie E_π des Systems ergibt sich zu :

$$(26) \quad E_n = \sum_{j=1}^n b_j \cdot \epsilon_j = \alpha - \beta \cdot \sum_{j=1}^n b_j \cdot x_j$$

und stellt ein Maß für die Stabilität des Carboniumions dar (vgl. Tab. 2). Der Ausdruck b_j kennzeichnet die Besetzungszahl der Elektronen im Molekülorbital Ψ_j , die bei Kationen der hier behandelten closed shell-Systeme für alle bindenden besetzten MO's gleich 2 und für alle antibindenden, nicht besetzten MO's $b_j = 0$ ist.

Aus dem HUECKEL-Koeffizienten c_{jr} des Molekülorbitals Ψ_j können die Elektronendichten (Ladungsordnungen) q_r , die Bindungsordnungen p_{rs} und die freien Valenzen F_r berechnet werden. Diese Größen geben Auskunft über die relativen Elektronenverteilungen, über die C-C-Bindungsabstände und die Vorzugsrichtungen von nucleophilen Substitutionen.

$$(27) \quad q_r = \sum_{j=1}^n b_j \cdot c_{jr}^2$$

$$(28) \quad p_{rs} = \sum_{j=1}^n b_j \cdot c_{jr} \cdot c_{js}$$

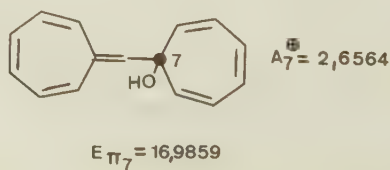
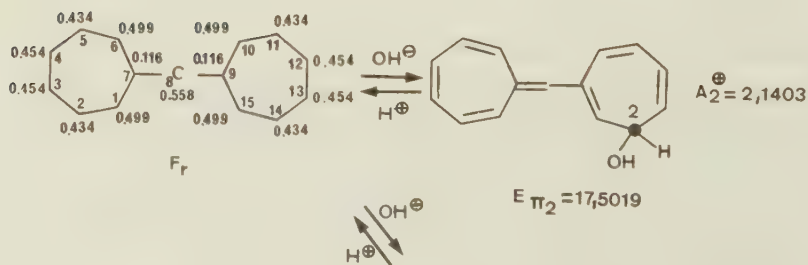
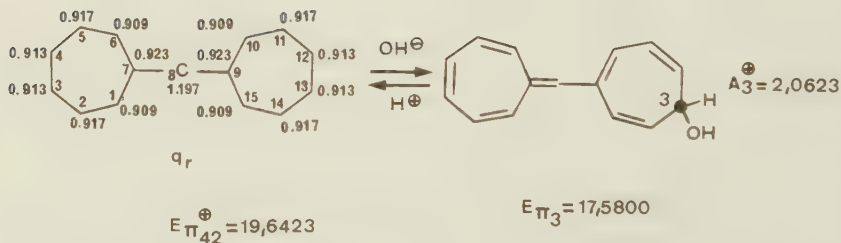
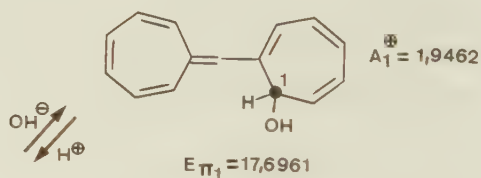
$$(29) \quad F_r = \sqrt{3} - \sum_r p_{jr}$$

6.1. Korrelation von pK-Werten und HMO-Daten

Im Abschnitt 3.3. wurde gezeigt, daß zwischen den Atomlokalisierungsenergien ($A_r^\oplus$) und den pK-Werten einiger Carbonium-Ionensysteme eine lineare Beziehung bestehen sollte. Man definiert dabei die Atomlokalisierungsenergie als denjenigen Energieverlust, den das Kation beim Übergang in das Carbinol erleidet. Diese Werte und die Energiedifferenzen zwischen entsprechend kumulierten Systemen und den Carboniumionen (ΔE_π , Allen) sind in Tab. 2 angegeben.

Die Carboniumion- Carbinol-Gleichgewichte sind nun dadurch charakterisiert, daß sich im Prinzip strukturell verschiedene Pseudobasen aus einem Kation herleiten lassen, die sowohl mit diesem als auch untereinander im Gleichgewicht stehen. Beispielsweise kann beim Heptafulvenyl-tropylium-Ion (42) der nucleophile Angriff eines Hydroxyl-Anions an mehreren

Zentren erfolgen, wobei Carbinole unterschiedlicher Stabilität gebildet werden, charakterisiert durch den jeweiligen $A_R^\oplus$ -Wert. Die Reihenfolge des nucleophilen Angriffs ist von einer Reihe von Faktoren abhängig. Da die positive Ladung (q_r) und die Freie Valenz (F_r) im Kation 42 in der Reihenfolge 1, 3, 2, 7 abnimmt, sollte die Reaktion bevorzugt am Zentrum 1 (bzw. 6, 10, 15) erfolgen :



Die Atomlokalisierungsenergie $A_r^{\oplus}$ ist für die verschiedenen gebildeten Carbinole unterschiedlich groß. Erfolgt die $pK_R^{\oplus}$ -Bestimmung durch eine thermodynamisch kontrollierte Reaktion - wie das im Rahmen dieser Untersuchungen der Fall ist - so steht mit dem Kation praktisch nur das Carbinol mit der größten Gesamt- π -Energie im Gleichgewicht. Die isomeren Carbinole liegen dagegen in vernachlässigbarer Konzentration vor. Die niedrigste resultierende Atomlokalisierungsenergie - diejenige des stabilsten Carbinols - wird als "optimale" Atomlokalisierungsenergie ($A_{opt}^{\oplus}$)¹⁰⁵⁾ bezeichnet. Nur dieser Wert kann mit dem experimentell bestimmten $pK_R^{\oplus}$ -Wert korreliert werden.

Voraussetzung einer linearen Regression

$$(21) \quad pK_R^{\oplus} = a (A_{opt}^{\oplus})^b + b$$

ist das Vorliegen einer genügenden Anzahl topologisch- ähnlicher Systeme, bei denen keine Abweichung in der sog. "chemischen non-crossing rule" auftreten¹⁰⁶⁾. Diese Regel besagt, daß die Abstufungen in den freien Aktivierungsenthalpien und den freien Reaktionsenthalpien beim Übergang des Kations in isomere Produkte derart sein muß, daß das Produktverhältnis unabhängig davon wird, ob die ablaufende Reaktion unter thermodynamischer oder kinetischer Kontrolle steht. Ein Maß dafür ist eine jeweils gleiche Abstufung der Ladungsordnungen, der freien Valenzen und der Atomlokalisierungsenergien. Für das Polymethincarboniumion 42 und andere in dieser Arbeit behandelte Ionen ist diese Bedingung erfüllt, so daß diese in der Regression 21 gemeinsam vereinigt werden können:

$q_1 = 0,9091$	$q_3 = 0,9133$	$q_2 = 0,9168$	$q_7 = 0,9231$
$A_1^{\oplus} = 1,946$	$A_3^{\oplus} = 2,062$	$A_2^{\oplus} = 2,140$	$A_7^{\oplus} = 2,656$
$F_1 = 0,499$	$F_3 = 0,454$	$F_2 = 0,434$	$F_7 = 0,116$

Außerdem muß ein statistischer Faktor, der die möglichen Isomeren berücksichtigt, beachtet werden. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung (Tab.12) zeigt das Auftreten isomerer Carbinole z.B. bei 42.

Tabelle 12 : Dünnschichtchromatographische Untersuchungen von Carbinol-Lösungen; Alox-Platten, Aktivitäts-Stufe I, neutral (WOELM). Abkürzungen: S.73

Nr.	Carboniumionen $\text{(R)}^+ \text{---} (\text{CH})_n \text{---} \text{(R')}^+$			R_f -Werte	Anzahl gebil- ter Car- binole	Methode	Farbe der Carbinol- Lösung
42	⑦	1	⑦	0,15; 0,47	2	a	gelb
7	⑦	3	⑦	0,12; 0,16; 0,39	3	a	gelb- orange
47	⑥⑦	1	⑦⑥	0,08; 0,42	2	a	gelb- orange
50	⑥⑦	3	⑦⑥	0,95	1	b	gelblich
61	⑥⑦	1	⑥③⑥	0,24; 0,49; 0,60	3	c	dunkel- rot
55	⑥③⑥	1	⑥③⑥	0,17; 0,34	2	a	gelb

a = Al_2O_3 , Laufmittel : Benzin/Benzol:7/3(v/v); 1-proz.Pyridin

b = Al_2O_3 , Laufmittel : Benzin/Benzol:6/4(v/v); "

c = Al_2O_3 , desaktiviert, Benzin/Benzol:1/1(v/v); "

Die experimentell bestimmten pK-Werte und die jeweiligen optimalen Atomlokalisierungsenergien der in dieser Arbeit dargestellten Polymethin-carboniumionen sind in der Tabelle 13 angegeben. (S.101)

Es werden zur Berechnung der Regressionsgeraden Wertepaare von Carboniumionen mit strukturell-ähnlichem Aufbau aus den Tabellen 2,4 und 13 entnommen. Die Berechnungen der jeweiligen Regressionsgeraden wurden mit einem Standardprogramm auf einem HEWLETT-PACKARD-Rechner, Modell 9100-A, ausgeführt. Man erhält die jeweilige Gleichung der Regressionsgeraden mit den Parametern a und b. Die Regressionskoeffizienten der Gleichungen für die Benzotropylium- und Diphenylcyclopropenylumionen ($r = 0,848$ bzw. $0,875$) lassen erkennen, daß befriedigende lineare Regressionen vorliegen. Die Diphenyl-

Tabelle 13 : pK_w -Werte und optimale Atomlokalisierungsenergien ($A_{opt}^{\oplus}$) von Polymethin-carboniumionen; Abkürzungen: S.73

Nr.	Carboniumion	$[(R) = (CH)_n = (R')]^{\oplus}$	$pK_w^{*)}$	$A_{opt}^{\oplus} (\beta)$
42	(7)	$n=1$ (7)	+4.49	1.946
7	(7)	3 (7)	4.94	1.942
43	(7)	1 (7)(6)	5.84	1.916
44	(7)	1 (6)(7)(6)	5.09	1.922
45	(7)	1 (6)(5)(6)	5.59	1.859
46	$[(7) =]_3 C$		5.29	1.945
59	(7)	1 (6)-(3)-(6)	5.79	1.958
47	(6)(7)	1 (7)(6)	4.49	1.876
50	(6)(7)	3 (7)(6)	5.99	1.868
62	(6)(7)	5 (7)(6)	5.67	1.862
61	(6)(7)	1 (6)-(3)-(6)	5.36	2.341
55	(6)-(3)-(6)	1 (6)-(3)-(6)	5.29	2.383
57	(6)-(3)-(6)	3 (6)-(3)-(6)	5.89	2.198

*) $pK_R^{\oplus}$ -Werte bezogen auf den $pK_w = + 4.75$ (in Wasser)
von Tropyliumionen

cyclopropenylum-Ionen weisen insgesamt höhere Atomlokalisierungsenergien auf als die übrigen Polymethincarbonium-Ionen, obwohl ihre pK -Werte in der Größenordnung anderer Cyclopropenylum-Ionen liegen. Es sei hier auf die Ausführungen in 4.4. verwiesen, wonach die Verdrillung der Phenylreste um die C-C-Bindung bezüglich des Cyclopropen-Systems berücksichtigt werden müßte. Da der einfachen HUECKEL-Rechnung ebene Systeme zu Grunde gelegt sind, werden hier zu hohe Energiedifferenzen gefunden. Die Regressionen sind in Abb.25 und 26 dargestellt.

Abbildung 25 : Regressionsgerade $pK_w = 28.71 A_{opt}^{\oplus} - 62.60$ für Cyclopropenylm-Ionen. Anzahl $n = 7$; Regressionskoeffizient $r = 0.848$; $\circ$ = bekannte Ionen (vgl. Tab. 4); $\bullet$ = Ionen, die in dieser Arbeit dargestellt wurden.

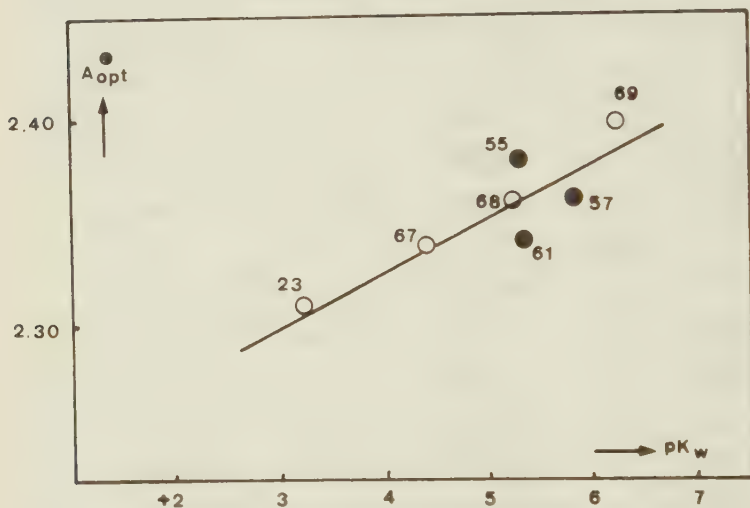
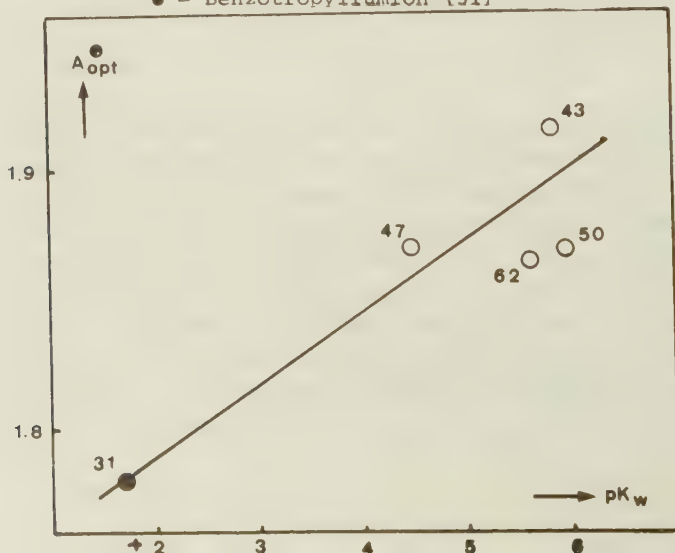
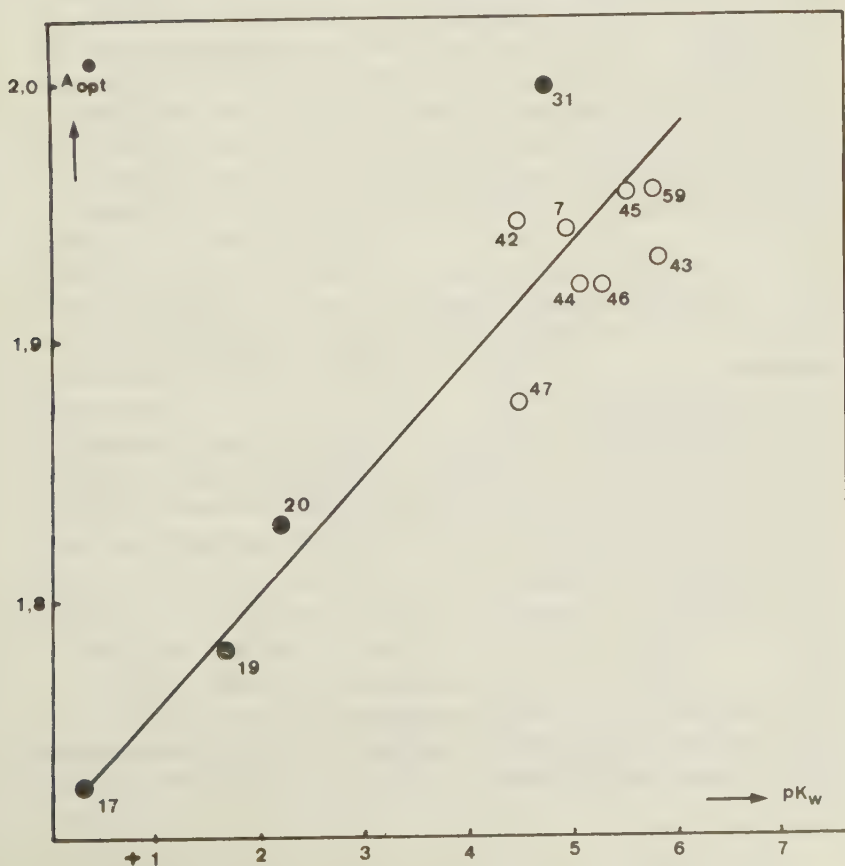


Abbildung 26 : Regressionsgerade $pK_w = 31.71 A_{opt}^{\oplus} - 54.26$ von Benzotropylium-Ionen; $n = 5$; $r = 0.875$
 $\bullet$ = Benzotropyliumion (31)



Vereinigt man sämtliche Polymethincarboniumionen mit Tropylium- bzw. Benzotropylium-Resten als stabilisierenden Endgruppen und benzologe Tropyliumionen in einer gemeinsamen Regression, so resultiert eine Gerade, deren Verlauf die Abb. 27 wiedergibt. Der Regressionskoeffizient ($r = 0.915$) ist hochsignifikant und kann mit analogen Werten von Korrelationen konkurrieren, die in der Literatur für ionische Systeme angeführt werden^{20,25}) (vgl. Abschnitt 3.4.)

Abbildung 27 : Regressionsgerade $pK_w = 19.79 A_{opt}^{\oplus} + 33.37$ von Polymethincarboniumionen mit Tropylium- bzw. Benzotropylium-Resten als stabilisierenden Endgruppen (o); $n = 12$; $r = 0.915$; ● = benzologe Tropyliumionen.



Die Dibenzotropyliumionen 51-53 konnten in der Regression nicht berücksichtigt werden, da, wie E. HEILBRONNER und Mitarbeiter²⁵⁾ ausführlich diskutiert haben, die Koplanarität der Systeme durch sterische Wechselwirkung stark eingeschränkt sein dürfte (vg. 4.3). In den Abbildungen 23-25 erkennt man die prinzipielle lineare Abhängigkeit von experimentell ermittelten pK-Werten und den berechneten HMO-Daten, wenn man die Polymethincarboniumionen als topologisch einheitliche Gruppe auffaßt. Auf der Grundlage der einfachen HMO-Theorie können also vernünftige Begründungen für die geringen Aciditätssteigerungen der betrachteten Systeme gegeben werden. Die optimalen Atomlokalisierungsenergien und die pK-Werte - zwischen +4 und +7 - liegen in der Größenordnung der Werte für das unsubstituierte Tropyliumion ($pK_w = +4.75$; $A_{opt}^{\oplus} = 2.00 \beta$) und von Cyclopropenylium-Ionen mit Alkylsubstituenten (vgl. 3.4). Die Aciditäten der Polymethincarboniumionen werden offenbar durch die carbocyclischen Reste in der gleichen Weise beeinflusst, wie das Tropyliumion durch Arylsubstitution oder Benzoanellierung. Benzologe Tropyliumionen zeigen mit zunehmender Anzahl anellierter Benzoringe eine Abnahme der Acidität im Vergleich zum unsubstituierten Tropyliumion^{20,25)} (vgl. 3.3). Bei Tropyliumionen, die über eine π -Bindung mit einem Arylrest verknüpft sind, resultieren schwächer **acide** Systeme^{5a-c)}; dagegen wirkt sich eine Alkylsubstitution aciditätssteigernd aus²²⁾. In derselben Richtung werden die Aciditäten von Cyclopropenylium-Ionen beeinflusst^{21,26,27)} (vgl. 3.4.; Tab. 4). Die Ergebnisse der HMO-Rechnungen zeigen, daß die Benzoanellierung, die Arylsubstitution und die carbocyclischen Endgruppen eines Polymethincarboniumions im Mittel in stärkerem Maße nicht die ionischen sondern die konjugaten Kohlenwasserstoffe bzw. Carbinole stabilisieren.

Die Verknüpfung von carbocyclischen Resten zu einem Polymethincarboniumion führt nicht zu der erwarteten Aciditätssteigerung, was im Gegensatz zu den Beobachtungen in der Reihe der hochaciden Kohlenwasserstoffe³⁾ steht. Dort hatte die Einführung mehrere resonanzstabilisierender Reste in jedem Fall zu einer Aciditätserhöhung der anionischen Systeme geführt.

Gleichzeitig sind die Energiedifferenzen zwischen allen möglichen ableitbaren Carbanionen und dem hochacidem Kohlenwasserstoff stets größer als die Energiedifferenz zwischen dem Kohlenwasserstoff des stabilisierenden carbocyclischen Systems und seinem Anion allein. Es erfolgt eine stärkere Stabilisierung aller Carbanionen, die sich aus dem hochacidem Kohlenwasserstoff ableiten lassen. Dagegen werden bei den Polymethincarboniumionen - Carbinol-Gleichgewichten zwar mehrere Carbinole mit höherer Atomlokalisierung ableitbar sein; es ist aber immer mindestens eines mit einer geringeren Energiedifferenz formulierbar als sie bei der unsubstituierten carbocyclischen Endgruppe auftritt.

Man kann also auch bei komplizierter aufgebauten Carboniumionen qualitative Aussagen über die Aciditäten auf der Grundlage der einfachen HMO-Theorie machen. Es ist dann sogar möglich, bei Kenntnis der Energieeigenwerte von komplexen Carboniumionen gewisse Abschätzungen darüber zu machen, an welchem Kohlenstoff bei einer nucleophilen Substitutionsreaktion der bevorzugte Angriff erfolgen und welches stabilste der möglichen Reaktionsprodukte mit hoher Wahrscheinlichkeit entstehen wird.

6.2. Korrelationen von Elektronenspektren und berechneten Anregungsenergien

Im Abschnitt 3.5. wurde über die erfolgreiche Korrelation von beobachteten längstwelligigen Absorptionsmaxima und berechneten Anregungsenergien einiger Tropyliumionen-Systeme berichtet^{36a-c,37)}. Es ergaben sich lineare Regressionen nur dann, wenn die Carboniumionen in strukturell-verwandte Untergruppen eingeteilt wurden. In der Tabelle 6 sind die Konstanten a und b der Regressionsgeraden der allgemeinen Form:

$$(23) \quad \tilde{\nu}_{\max} (\text{cm}^{-1}) = a (\Delta \pi_{\pi-\pi}) + b$$

zusammengefaßt. Die Regressionen bekannter Tropyliumionen-Systeme sind in der Abb. 4 (S.33) dargestellt. Bisher war

es aber nicht gelungen, cyanin-ähnliche Tropyliumionen in eine der bekannten Regressionen einzuordnen^{6,7)}, weil die Anzahl strukturverwandter Carboniumionen dieses Typs zu klein war. Durch die in dieser Arbeit erstmals synthetisierten Polymethincarboniumionen liegt nun für eine statistisch bedeutsame Korrelation eine ausreichende Anzahl von Wertepaaren vor. Die dem längstwelligen Absorptionsmaxima entsprechenden π - π^* -Anregungsenergien wurden dem nach der einfachen HMO-Methode erhaltenen Energie-Eigenwert-Schema entnommen (vgl. Tab. 5) und sind in der Tabelle 15 enthalten.

Tabelle 15 : Absorptionsmaxima und berechnete Anregungsenergie von Polymethincarboniumionen mit carbocyclischen Endgruppen. $(R_1) = (CH)_n (R_2)^+$
Abkürzungen: S.73

Nr.	(R_1)	n	(R_2)	$\nu_{\max} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta \epsilon_{\pi-\pi^*}$
42	(7)	1	(7)	18350	0,7338
7	(7)	3	(7)	16670	0,6022
43	(7)	1	(7)(6)	16130	0,6364
44	(7)	1	(6)(7)(6)	16450	0,6834
45	(7)	1	(6)(5)(6)	16670	0,7474
46	$((7=CH)_3C$			16580	0,6208
59	(7)	1	(6)-3-(6)	22220	0,8070
47	(6)(7)	1	(7)(6)	15500	0,5789
50	(6)(7)	3	(7)(6)	13300	0,4838
62	(6)(7)	5	(7)(6)	11760	0,4174
61	(6)(7)	1	(6)-3-(6)	21510	0,7557
51	(6)(7)(6)	1	(6)(7)(6)	18520	0,5848
52	(6)(7)(6)	3	(6)(7)(6)	15270	0,4949
53	(6)(7)(6)	1	(6)(5)(6)	18350	0,5043
63	(6)(7)(6)	1	(6)-3-(6)	18180	0,8357
55	(6)-3-(6)	1	(6)-3-(6)	32680	1,4707
57	(6)-3-(6)	3	(6)(3)(6)	23700	1,0157

Für die Regressionen des Typs 25 werden die kationischen Polymethin-Systeme nach der carbocyclischen Endgruppe in

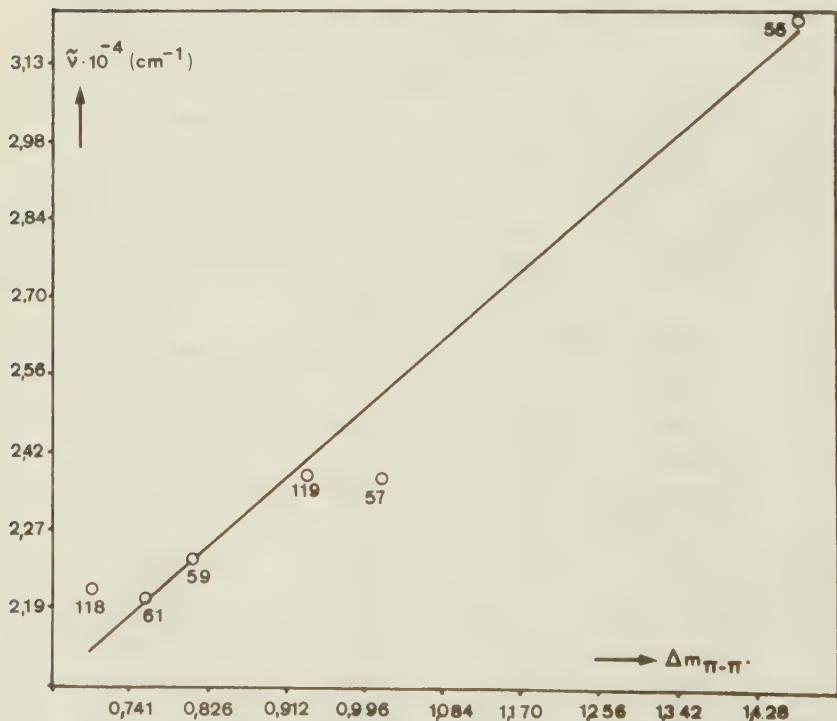
folgender Weise unterteilt : Tropylium-, Benzotropylium-, Dibenzo[a,d]tropylium- und Diphenyl-cyclopropenylium-Systeme. Weiterhin wird überprüft, ob sämtliche dargestellten Polymethin-Carboniumionen in einer gemeinsamen Korrelation vereinigt werden können. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 16 zusammengefaßt.

Tabelle 16 : Regressionsgeraden von Polymethincarboniumionen
 $\bar{\nu}_{\max}(\text{cm}^{-1}) = a(\Delta m \pi - \pi^*) + b$. Die Korrelationen bewegen sich auf dem 1%-Fehlerniveau. Neben der Anzahl (n) der berücksichtigten Wertepaare sind die Konstanten a und b, die Standardabweichungen δa und δb und der Regressionskoeffizient r angegeben.

Re-gres-sion	Strukturtyp und berücksichtigte Carboniumionen	n	a	δa	b	δb	r
O	$(R)=CH=(R')^{\oplus}$ 47,51,55,57,61,63,73,118, 119	14	18518	2455	5333	545	0.713
P	$(R)(CH)_3=(R')^{\oplus}$ 7, 50, 52, 57,62	5	18620	2092	4996	452	0.976
Q	$(3)(CH)_n=(R)^{\oplus}$ 55,57,59,61,73,119	6	17599	1760	7711	378	0.976
R	$(7)(CH)_n=(R)^{\oplus}$ 7,31,33,34,42-46,59, (118),(119)	12 (10)	18817 (19151)	1875	5134 (7581)	530	0.877 (0.966)
S	$(6)(7)(CH)_n=(R)^{\oplus}$ 19,43,47,50,61,62	6	20368	3272	3389	656	0.941
T	$(6)(7)(6)=CH=(R)^{\oplus}$	6	3305	2206	15244	418	0.597
U	Polymethincarbonium-Ionen: 7,42-47,50-53, 55,57,59,60,61-63	17	16589	2143	6075	537	0.936
V	Carboniumionen U und 31,33,34,73,118,119	19, 24	17490	1515	5773	440	0.934

In den Abbildungen 28-33 sind die Regeressionsgeraden O - V dargestellt. Die Ergebnisse lassen die lineare Beziehung zwischen der ersten intensiven Absorption und den berechneten Anregungsenergien erkennen. Die strukturelle Differenzierung ergibt im Falle der Cyclopropenylium-, Tropylium- und Benzotropyliumionen geringere Standardabweichungen der Konstanten a und b in Q und S (Abb. 28-30).

Abbildung 28 : Regressionsgerade Q, $\tilde{\nu}_{\max}(\text{cm}^{-1}) = 17599(\Delta m_{\pi-\pi})$ (± 1760) + 7711 (± 378); n = 6; r = 0.976) von Carboniumionen mit Cyclopropenylium-Resten.



Die Carboniumionen mit Cyclopropenylium-Resten als stabilisierende Endgruppen ergeben mit bereits bekannten Aryl-substituierten Cyclopropenyliumionen eine in sich geschlossene Gruppe (Q) mit von den übrigen Regressionsgeraden stark abweichenden Werten für a und b (Abb. 28).

Abbildung 29 : Regressionsgerade von Carboniumionen mit Tropylium-Resten. $\tilde{\nu}_{\max}(\text{cm}^{-1}) = 19151 (\Delta m_{\pi-\pi^*}) + 7581$; $n = 10$; $r = 0.966$. (R).

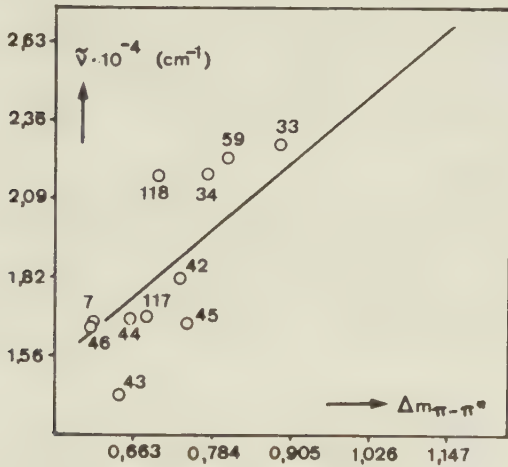
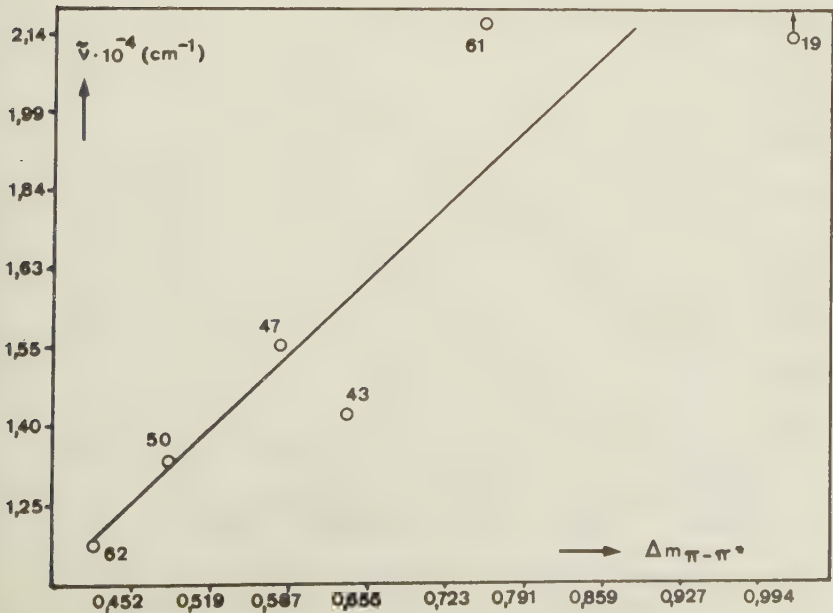
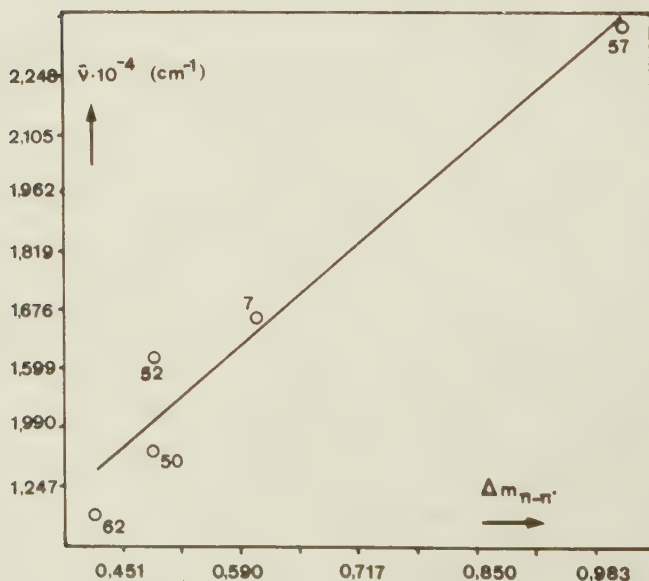


Abbildung 30 : Regressionsgerade von Carboniumionen mit Benzotropylium-Resten. $\tilde{\nu}_{\max}(\text{cm}^{-1}) = 20368 (\Delta m_{\pi-\pi^*}) + 3389$ (± 3272) (± 656); $n = 6$; $r = 0.941$. (S)



Die Unterteilung in Polymethincarboniumionen mit drei oder mehr C-H-Einheiten in der Methinkette ergibt eine höhere Signifikanz (P ; $r = 0,976$) als bei den Carboniumionen mit nur einer Methingruppe (O). Durch die Kettenverlängerung wird wahrscheinlich eine Einebnung des gesamten Moleküls ermöglicht, wodurch eine bessere Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Anregungsenergien resultiert (vgl. 5.5.2.; Abb. 31). Die Einschränkung der Koplanarität in den Carboniumionen mit Dibenzo[a,d]cyclohepten-Resten als Endgruppen spiegelt sich in der Nicht-Linearität der zu korrelierenden Größen wider. Die sperrigen Dibenzo[a,d]cyclohepten-Einheiten verursachen hier eine Verdrillung um die Methinkette, was in einer Störungsrechnung berücksichtigt werden müßte (T ; vgl. S.86).

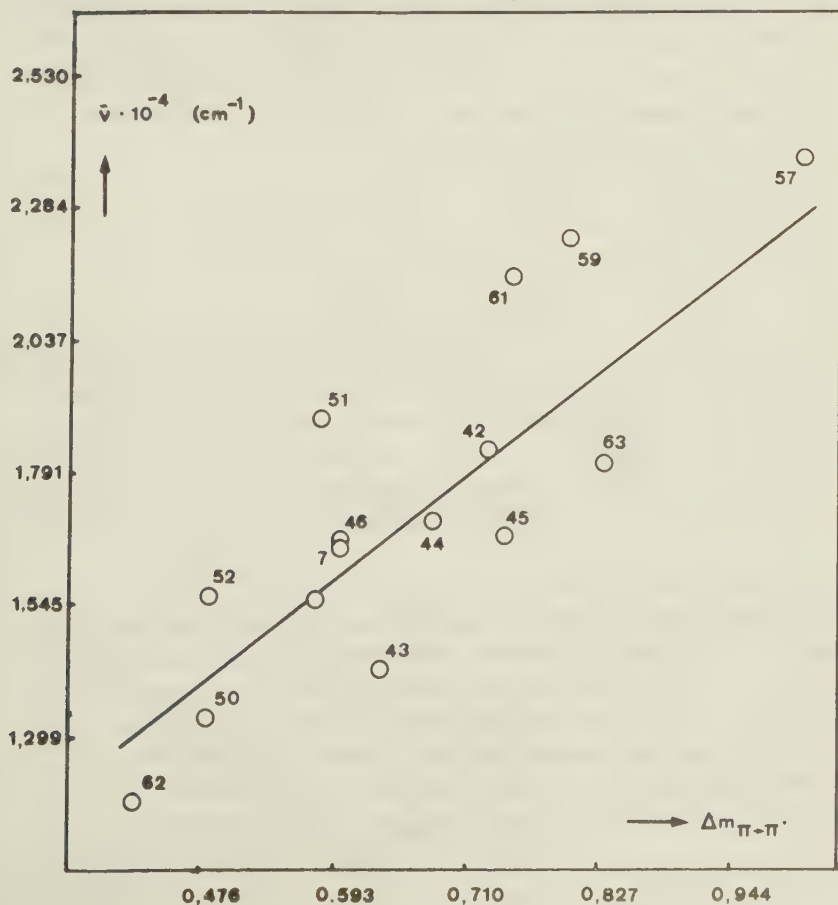
Abbildung 31 : Regressionsgerade von Carboniumionen des
 Typs : $(R_1) \equiv (CH)_{3,5} \equiv (R_2)^{\oplus}$ (P); $\tilde{\nu}_{\max} =$
 $18620 (\pm 2092) (\Delta m_{\pi-\pi^*}) + 4996 (\pm 452)$;
 $n = 5$; $r = 0,976$



Die wenigen beschriebenen cyaninartigen Carboniumionen konnten bisher in keine der bekannten Korrelationsdiagramme eingeordnet werden^{36b)}, (vgl. Abb. 4, S.33). Die Geraden U und V lassen aber erkennen, daß sowohl für die hier dargestellten Carboniumionen als eigene Gruppe als auch mit anderen ionischen Kohlenwasserstoffen mit Ladungsdelokalisierung ein befriedigender linearer Zusammenhang besteht (Abb. 32).

Abbildung 32 : Regressionsgerade U für Polymethincarboniumionen mit carbocyclischen Resten :

$$\tilde{\nu}_{\max}(\text{cm}^{-1}) = 16589 (\Delta m_{\pi-\pi^*}) (\pm 2143) + 6075 (\pm 537); n = 17; r = 0.936.$$

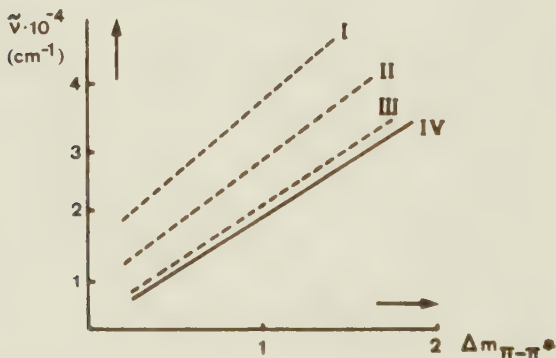


Die Werte von a und b entsprechen etwa den von R. ZHARÁDNIK (36c) für die Gruppe der Kohlenwasserstoffionen mit delokalisierte Ladung gefundenen. Nach diesen Untersuchungen kann man Elektronensysteme in drei Strukturgruppen einteilen :

- 1) Polymere mit ausgeprägtem Alternieren der Bindungen
- 2) benzoide Kohlenwasserstoffe
- 3) Kohlenwasserstoffionen mit delokalisierte Ladung.

Für diese Gruppen werden Geraden gefunden, deren Richtungstangenten Werte von 20 000 - 40 000 cm^{-1}/β -Einheit aufweisen (Abb. 33).

Abbildung 33 : Abhängigkeit der Anregungsenergien der Maxima der ersten Banden von den berechneten Anregungsenergien (36c). I = Polyene, II = benzoide Kohlenwasserstoffe, III = Carboniumionen mit Ladungsdelokalisierung und IV = Polymethincarboniumionen mit carbocyclischen Endgruppen (Regression V).

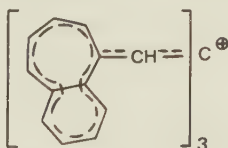


Unterschiede im Verlauf der Geraden werden durch den vom Strukturtyp abhängigen Beitrag der Elektronenabstoßung zur gesamten theoretischen Anregungsenergie erklärt. Dieser Beitrag ist am größten bei den Polyenen und am kleinsten bei Carboniumionen mit delokalisierte Ladung. Die hier für Polymethincarboniumionen gefundene Regressionsgerade V :

$$\tilde{\nu}_{\text{max}} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = (17490 \pm 1515) (\Delta m_{\pi-\pi^*}) + 5773 (\pm 440)$$

zeigt eine dem Typ 3 entsprechenden Verlauf. Rechnet man den Energieparameter β in Wellenzahlen um, dann resultiert ein Betrag von $23\,263\text{ cm}^{-1}/\beta$ -Einheit, der in der Größenordnung des Wertes liegt, der von R.ZHARADNIK^{36b,c)} für ionische Systeme angegeben wird.

Unter der Vernachlässigung der Konfigurationswechselwirkung, die insbesondere bei nicht-alternierenden Systemen - wie sie in den Polymethincarboniumionen vorliegen - von Belang ist, können aus den HMO-Energieeigenwerten mit Hilfe der Regressionen O-V von Carboniumionen gleicher Topologie Voraussagen über die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums gemacht werden. Beispielsweise läßt sich für das noch nicht dargestellte Kation des Typs 3 mit Benzoheptafulvenyl-Resten als stabilisierenden Endgruppen (Kation 65) :



65

ein längstwelliges Absorptionsmaximum bei ca. 793 nm vorhersagen ($\Delta m = 0,454$; Regression S; $\tilde{\nu}_{\max} = 12616\text{ [cm}^{-1}\text{]}$). Weiterhin sind gewisse Annahmen über die elektronische Struktur der ionischen Polymethine möglich; aus den HMO-Daten lassen sich die für Cyaninfarbstoffe typischen Ladungsalternierungen an den Methin-Kohlenstoffen entnehmen.

Die einfache HMO-Theorie erweist sich erneut als ein gutes Hilfsmittel für die qualitative Interpretation von Elektrenspektren.

7. Experimenteller Teil ^{*)}

Die Schmelzpunkte wurden in einem Schmelzpunktsbestimmungsapparat nach KOFLER bestimmt und sind nicht korrigiert. Die verwendeten Lösungsmittel wurden destilliert und - wenn nichts anderes angegeben wird - über Molekularsieben (3-4 Å) der Fa. MERCK absolutiert. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel (0,2- 0,4 mm) oder Aluminiumoxid (Akt.-St. I, WOELM), zur Dünnschichtchromatographie desaktiviertes Kieselgel H nach Stahl der Fa. MERCK benutzt.

Die Mikroanalysen wurden im Mikrolabor des Instituts für Organische Chemie der Freien Universität Berlin ausgeführt; die C-H- Bestimmungen wurden mit einem F&M- Carbon- Hydrogen-Nitrogen- Analyser Modell 185 durchgeführt. Die Elektronenspektren wurden mit einem BECKMAN DK 2 A Spektralphotometer, die IR-Spektren mit einem PERKIN-ELMER-Gerät Modell 257 bzw. mit einem BECKMAN IR 12 Spektrophotometer aufgenommen. Zur Aufzeichnung der NMR-Spektren diente ein VARIAN M 66 bzw. ein GNOM der Fa. VARIAN-MAT.

7.1. Cyclohepten-Verbindungen

Die Darstellung von Tropylium-perchlorat bzw. -tetrafluoroborat (31 a,b), von Tropon (76), Methyl-cycloheptatrien (80) und Methyl-tropylium-perchlorat (81) erfolgte nach bekannten Synthesewegen. Die entsprechende Literatur ist jeweils im Abschnitt 4.1. angegeben.

*) Für die Aufnahmen der IR-Spektren sei Frau E.Sommer und Herrn R.Klein, für die Massenspektren Frl. U.Meyer und Frau B.Donnars und für die NMR-Spektren Frau M. Bunjevac gedankt. Mein besonderer Dank gilt auch Frl.E.Müller-Panschow für ihre stete Hilfsbereitschaft und Frau U.Kamprath und Frl.Th. Jung für die Ausführungen der Elementaranalysen.

7.1.1. Äthoxy-tropylium-perchlorat ^{44b)} (83b)

Chlor-tropylium-perchlorat ^{44 a,b)} (82b) wird mit einem Überschuß an absol. Äthanol 2 Stdn. bei Raumtemperatur unter Stickstoff behandelt, wobei das Äthoxy-tropylium-perchlorat (83b) teilweise ausfällt. Die vollständige Ausfällung des Salzes wird durch portionsweise Zugabe von absol. Äther erreicht. Nach Absaugen verbleibt das Perchlorat 83b in analysenreiner Form (70 % d.Th.) vom Schmp. 59-61°C. NMR-Spektrum (in F₃C-COOD): $\tau = 0,9 - 1,7$ (m, arom. H des Siebenringes), $\tau = 5,24$ (q, J = 7 Hz, 2H, -CH₂-), $\tau = 8,28$ (t, J = 7 Hz, 3H, -CH₃). Weiße Kristalle, die sich an der Luft dunkel verfärben.

7.1.2. Äthoxy-tropylium-tetrafluoroborat ⁸⁾ (83a)

3,02 g (29 mMol) Tropon ^{39,106,107)} (76) werden mit Tri-äthyl-oxonium-tetrafluoroborat (12 g; 55 mMol) eine Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen, dann wird mit 100 ccm absol. Äther das Salz 83a ausgefällt. Man läßt noch eine Stunde bei Raumtemperatur stehen, saugt ab, wäscht mit absol. Äther nach und bewahrt die extrem hydrolyseempfindlichen, weißen Kristalle des Salzes 83a unter Stickstoff bei möglichst niedriger Temperatur auf. Unterhalb von 0°C bilden sich weiße Kristalle, die nach längerem Stehen bei Raumtemperatur zerfließen. Ausbeute : 80- 90% d.Th..

7.2. Benzocyclohepten- Verbindungen

2,3-Benzo-cycloheptan-1-on ⁵²⁾ (86), 2,3-Benzo-cyclohepten-1-on ^{54,55)} (84) und 2,3-Benzo-6,7-dihydro-cyclohepten-1-on ^{55,56)} (89) wurden nach bekannten Verfahren dargestellt.

7.2.1. Benzo-tropylium-perchlorat ⁴⁸⁾ (19)

1-Hydroxy-2,3-benzo-cyclohepten ⁴⁸⁾ (90) wird in absol. Äther gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit 60-proz. HClO₄ behandelt.

Es entsteht sofort ein kanariengelber Niederschlag, der nach Zugabe einiger Tropfen Eisessig abgesaugt wird. Anhaftende Perchlorsäure kann nach Waschen mit etwas Eisessig und Äther entfernt werden. Nach Umkristallisieren aus Eisessig verbleiben gelbe Nadeln mit grünlichem Schimmer vom Schmp. 160°C . Ausbeute: 6,2 g (81% d.Th., bezogen auf 2,3-Benzotropion). Das feuchtigkeitsempfindliche Salz ist nur bei tieferen Temperaturen unter Ausschluß von Luft einige Zeit haltbar⁴⁸⁾. IR-Spektrum (in Nujol): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$: 1617, 1539, 1508, 1410, 1275, 1143, 1090 (ClO_4^-), 805 cm^{-1} ; UV-Spektrum (in 60-proz. H_2SO_4): λ_{max} : 425 (3,25), 338 (3,50), 282 (4,70), 234 (4,25) nm (lg ϵ).

7.2.2. 1-Methyl-2,3-benzo-tropylium-perchlorat⁵⁷⁾ (91)

448 mg (2,8 mMol) 3-Methyl-4,5-benzo-cyclohepten^{57,58)} (93) werden unter Stickstoff bei Raumtemperatur in 50 ccm Acetonitril gelöst, anschließend 985 mg (2,8 mMol) Trityl-perchlorat in dieser Lösung suspendiert. Innerhalb von 10 Min. erfolgt die Umsetzung, wobei eine klare orange-rote Lösung entsteht. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer bei $30-40^{\circ}$ Badtemperatur eingeengt, 150 ccm Essigester zugegeben und erneut abgedampft. Abschließend wird mit 150 ccm Essigester aufgeschlemmt, wobei das gebildete Triphenylmethan in Lösung geht; es werden 520 mg (71% d.Th.) weiße Kristalle des Salzes 91 vom Zers.-P. 270°C gewonnen. Das Perchlorat zersetzt sich an der Luft und muß daher über P_4O_{10} i.Vak. aufbewahrt werden. IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$: 1630, 1135, 1120, 1090, 940 cm^{-1} (ClO_4^-), 760 (o-disubst. Phenyl-). NMR-Spektrum (in $\text{F}_3\text{C-COOD}$): $\tau = 0,65$ (A-Teil eines AB-Dubletts, $J = 10$ Hz, o-H im Siebenring-System), $\tau = 1,03-1,83$ (m, 7H, restliche Protonen des Benzo- und Siebenring-Systems), $\tau = 6,5$ (s, 3H, CH_3^-); H-Verhältnis: 1:7:3.

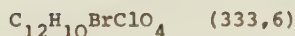
7.2.3. 1-Brommethylen-2,3-benzocyclohepten (94 a)

Zum Brommethylen-phosphoran)77b) (8,72 g; 20 mMol Brom-methyl-triphenyl-phosphonium-bromid; 1,73 g; 20 mMol bzw. 2,01 ccm Piperidin; 20 mMol Phenyl-Lithium-Lösung in Äther; 45 ccm absol Äther) ⁴²⁾ werden unter Reinststickstoff innerhalb von 5 Min. 20 mMol 2,3-Benzotropen 84 als ätherische Lösung unter kräftigem Rühren zugetropft. Die gelbe Phosphoran-Lösung verfärbt sich nach 10 Min. weinrot, wobei schließlich eine Suspension entsteht. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch überwacht und nach 1 Std. bei Raumtemperatur durch Zugabe von 50 ccm Wasser abgebrochen. Die Suspension wird mit insgesamt 200 ccm Äther extrahiert, den organischen Extrakten werden durch Behandeln mit verd. H_2SO_4 Piperidin entzogen und aufgearbeitet. Das verbleibende braune Öl wird von nicht umgesetztem Keton 84 und Triphenyl-phosphinoxid säulenchromatographisch an desaktiviertem Kieselgel mit Petroläther (40- 70°C) befreit. Als erste Fraktionen erhält man das reine Bromvinylloge 94a (2 g; 63 % d.Th.). Etwa 600 mg 2,3-Benzotropen 84 werden zurückgewonnen. Das Bromvinylloge 94a stellt ein gelbes Öl dar, das im Kühlschrank teilweise kristallisiert und am Kugelrohr bei $5 \cdot 10^{-4}$ Torr/ 90-100°C destillierbar ist, ohne daß merkliche Zersetzung zu beobachten ist. Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 65°C; R_f : 0,5 (Laufmittel: Petroläther; 40- 70°C; nach Entwickeln mit H_2SO_4 blaugrüne Färbung). IR-Spektrum (in CCl_4): $\tilde{\nu}_{max}$: 3040 (CH-Valenzschwingungen), 790 cm^{-1} . UV-Spektrum (in Dioxan): λ_{max} : 305 (s) (2430), 245 (10120), 235 (s) (11200) nm (lg ϵ) (vgl. Abb.9). NMR-Spektrum (in CCl_4): (vgl. Abb.8) $\tau = 2,8- 3,2$ (m, aromat. H im Benzoring-System), $\tau = 2,85$ (s, 1H, Proton am exocyclischen C-Atom), $\tau = 3,2- 4,0$ (m, olefin. H am Siebenring-System). MS-Spektrum: (vgl. Abb.7) $m/e = 234 (M^+ + 2)$, 232 (M^+), 155/153 ($M^+ - Br$), 154/152 ($M^+ - HBr$), 129/128 ($C_{10}H_8^+$).

$C_{12}H_9Br$	(233,1)	Ber.	C 61,81	H 3,91	Br 34,28
		Gef.	C 61,58	H 3,75	Br 34,14

7.2.4. 1-Brommethyl-2,3-benzotropylium-perchlorat

Zu 233 mg (1 mmol) Bromvinyliden 94a in 5 ccm Methylenchlorid wird eine ätherische Lösung von 60-proz. HClO_4 (10%) unter Eiskühlung zugetropft. Es scheiden sich sofort weiße Kristalle ab, die sich an der Luft schnell dunkel verfärben. Nach Absaugen und Waschen mit 10 ccm absol. kaltem Äther unter Stickstoff verbleiben 320 mg (96 % d.Th.) Kristalle vom Zers.-P. 150°C . IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$: 2800, 1100 cm^{-1} . NMR-Spektrum (in $\text{F}_3\text{C-COOH}$): $\tau = 3,07 - 3,67$ (m, 8H, arom. H des Siebenring- und Benzoring-Systems), $\tau = 9,34$ (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{Br}$).

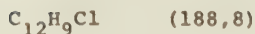


Ber. C 43,20 H 3,21 Br 23,95 Cl 10,63

Gef. C 43,51 H 3,21 Br 24,17 Cl 10,68

7.2.5. 1-Chlormethylen-2,3-benzocyclohepten (94b)

Nach der Vorschrift 7.2.3. werden 5 g (32 mmol) 2,3-Benzotropon 84 mit 32 mmol Chlormethylenphosphoran (77c) in Äther umgesetzt. Nach Aufarbeiten verbleiben 3,02 g (51 % d.Th.) eines gelben Öles; nach Säulenchromatographie und Destillation bei 10^{-3} Torr/ $80-100^\circ\text{C}$ werden hellgelbe Kristalle vom Schmp. $57-60^\circ\text{C}$ gewonnen; R_f : 0,52 (Petroläther, nach Entwickeln mit H_2SO_4 blau-lila Färbung). IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$: 3050, 3030, 2950, 2850, 1480 (C=C), 730, 700 cm^{-1} . UV-Spektrum (in CH_2Cl_2): (vgl. Abb. 9) λ_{max} : 248 (3,44) nm ($\lg \epsilon$). NMR-Spektrum (in CCl_4): (vgl. Abb. 8) $\tau = 2,3 - 3,9$ (m, arom. und olefin. Protonen). Massenspektrum: $m/e = 188$ (M^+), 153 ($\text{M}^+ - \text{Cl}/\text{HCl}$), 128 ($\text{C}_{10}\text{H}_8^+$).



Ber. C 76,4 H 4,81 Cl 18,85

Gef. C 75,8 H 4,62 Cl 18,57

7.3. Dibenzo[a,d]cyclohepten-Verbindungen

Benzalpthalid ⁶⁴⁾ (95), Dibenzoyl-o-carbonsäure ⁶⁴⁾ (96), 10,11-Dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on ⁶⁶⁾ (97) und 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on ^{63,67)} (98) wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt. Das 5-Brommethylen-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten 99b und die daraus gewonnenen carbinole 100- 102 bzw. die Kohlenwasserstoffe 103b- 105b sind in der Diplomarbeit ⁴¹⁾ beschrieben worden.

7.3.1. 5-Chlormethylen-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (99c)

Die Darstellung des Chlorvinylgen 99c erfolgt nach der in 7.2.3. angegebenen Vorschrift, wobei in 56 % Ausbeute hellgelbe Kristalle vom Schmp. 62-64°C nach der Destillation des Rohproduktes (Sdp.₁: 80-85°C) anfallen. R_f: 0,61 (Petroläther; 40- 70°C; nach Entwickeln mit H₂SO₄ lila Fleck). IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\max}$: 3030, 3010, 2970, 2930, 1595 (C=C) cm⁻¹. UV-Spektrum (in CCl₄): $\lambda_{\max}$: 310 (s) (4,27), 249 (4,21) nm (lg ϵ). NMR-Spektrum (in CCl₄): τ = 2,4 -3,2 (m, 10H, aromat. und olefin.H), τ = 3,3 (d, 1H, olefin.H der Methylengruppe). MS-Spektrum: m/e = 238 (M⁺), 203 (M⁺ - Cl/HCl), 154 (C₁₄H₈⁺).

C₁₆H₁₁Cl (238,7)

Ber. C 70,4 H 4,61 Cl 14,91

Gef. C 69,7 H 4,32 Cl 14,73

7.3.2. Metallierungsreaktion von 5-Brommethylen-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (99d)

In einem Gemisch aus 24 ccm Tetrahydrofuran, 6 ccm Äther, und 6 ccm Petroläther (50-70°C) ^{42, 69)} wird 5-Brommethylen-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (99b) (3,72 g; 15 mMol) bei Raumtemperatur gelöst, dann auf -70°C abgekühlt und unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 15 Min. mit 15 mMol einer ätherischen n-Butyl-Lithium-Lösung versetzt. Die vor-

her wasserhelle Lösung wird sofort gelb, später tiefgrün, wobei die Lösung der metallierten Verbindung 99d entsteht.

7.3.3. 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yliden-2-essigsäure (99f)

Zu der nach 7.3.2. bereiteten Lithium-organischen Verbindung 99d wird ein Überschuß an Trockeneis, das unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit fein zermahlen wurde, bei -70°C zugegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von Wasser wird die ätherische Phase abgetrennt, (sie enthält einen Neutralanteil, das Butadien-Derivat 106) die wäßrige Phase mit H_2SO_4 angesäuert, ausgeäthert und aufgearbeitet. Man erhält 2,8 g (87% d.Th., bezogen auf Bromvinylloges 99b) der Acrylsäure 99f; weiße Kristalle mit penetrantem Geruch vom Schmp.: $167-168^{\circ}\text{C}$. Daneben wurde ein Neutralanteil von 350 mg isoliert, der nach dünn-schichtchromatographischem Vergleich mit dem Butadien-Derivat 106 (vgl. 7.3.4.) identisch ist. Die Carbonsäure 99f ist leicht löslich in allen polaren organischen Lösungsmitteln; R_f : 0,8 (Laufmittel: 96-proz. Äthanol-Wasser-Ammoniak, 25-proz. = 100: 12: 16¹⁰⁹). IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$: 3500 (OH, frei), 3000-2500 (OH, gebunden, Chelation), 1690 (C=O, α - β -ungesättigte Aryl-carbonsäuren)¹¹⁰, 1625, 1565, 1295, 1250, 1210 cm^{-1} (C-O-Valenzschwingungen und OH-Deformationsschwingungen^{68b}). UV-Spektrum (in CH_2Cl_2): λ_{max} : 231 (4,34), 300(s) (4,00) nm ($\lg \epsilon$); (in Äthanol): λ_{max} : 231 (4,34), 274 (4,09) nm ($\lg \epsilon$)^{68b}. NMR-Spektrum (in CDCl_3): τ = -1,3 (s, 1H, -COOH, D_2O -Austausch), τ = 2,4-2,8 (m, 8H, A, A', B, B'-System der Benzoringe), τ = 3,1 (s, 2H, olefinische -CH=CH- im Siebenring), τ = 4,1 (s, 1H, exocycl. H, Methylenproton). MS-Spektrum: m/e = 248 (M^+), 231 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 205 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (248,3)

Ber. C 82,24 H 4,87

Gef. C 82,07 H 4,64

7.3.4. Bis-(5H-dibenzo[a.d]cyclohepten-5-yliden)-äthan (106)

Zu der aus 1,85 g (7,5 mMol) 5-Brommethylen-5H-dibenzo = [a.d]cyclohepten (99b) bereiteten Lithium-Verbindung 99d (vgl. 7.3.2.) wird die äquivalente Menge an Brom-vinylogen 99b in 10 ccm Äther getropft und noch 2 Stdn. bei -70°C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird dann Wasser zugegeben und abgetrennt; der ätherischen Lösung wird durch Behandeln mit verd. Natronlauge der Säureanteil (vgl. 7.3.3.) entzogen. Nach Aufarbeitung verbleiben 4,1 g (67% d.Th.) gelber Kristalle vom Schmp. $230-240^{\circ}\text{C}$ (aus Methanol). R_f : 0,5 (Benzin/ Benzol: 7/3; v/v), nach Entwickeln mit H_2SO_4 orangerotes Kation. IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$: 3030, 1665 (C=C), 730, 620 cm^{-1} . UV-Spektrum (in CH_2Cl_2): (vgl. Abb. 12) λ_{max} : 231 (4,67), 289(s) (3,98), 329(s) (3,62), 439 (s) (2,62) nm (lg E). NMR-Spektrum (in CDCl_3): $\tau = 2,42-3,00$ (m, 16H, aromat.H der anellierten Benzoringe), $\tau = 3,15$ (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$ im Siebenring-System), $\tau = 4,73$ (d, 2H, Methylenprotonen); H-Verhältnis: 16:4:2. MS-Spektrum: $m/e = 406$ (M^+), 202- 204 ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}^+$, Dibenzo[a.d]heptafulvenyl-Rest), 78, 50/52, 40.

$\text{C}_{33}\text{H}_{22}$ (406,5)

Ber. C 94,54 H 5,46

Gef. C 94,27 H 5,63

7.4. Cyclopropenyl-Verbindungen

1,2-Diphenyl-3-äthoxy-cyclopropenylium-tetrafluoroborat (111)

6g (29 mMol) 2,3-Diphenyl-cyclopropenon $^{83,84)}$ (110) und 12 g (55 mMol) Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat $^{85)}$ werden in 45 ccm absol. Methylenchlorid eine Stunde bei Raumtemperatur in einem 500 ccm 3-H-Kolben unter Stickstoff stehen gelassen, dann 100 ccm absol. Äther hinzugegeben, wobei sofort eine voluminöse Fällung auftrat. Das kristalline Fluoroborat (7,5- 9,0 g; 80- 90% d.Th.) wird abgesaugt, erst mit

Die Trennung in die optischen Antipoden nach W. TOCHTER-MANN ⁶⁹⁾ über das Brucin-Salz gelang nicht, da das Salz in diesem Fall in Aceton, Methanol, Chloroform und in Ligroin/Aceton (8/2; v/v) löslich ist.

Oxidativer Abbau der Carbonsäure 99f zu 5H-Dibenzo[a,d]=cyclohepten-5-on (98)

100 mg der Acrylsäure 99f werden in 10 ccm einer alkalischen Kalium-permanganat-Lösung 30 Min. erhitzt. Nach dem Abkühlen wird ausgeäthert und die Probe dünnschichtchromatographisch mit 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on (98) verglichen. R_f : 0,3 (Benzin/Benzol: 9/1; v/v) zeigt gute Übereinstimmung.

Decarboxylierung von Acrylsäure 99f zum 5-Methylen-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (99a)

500 mg der Acrylsäure 99f werden in 15 ccm Chinolin und 400 mg Kupfer-chromit drei Stunden auf 210 - 230°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in 60 ccm eisgekühlte 10-proz. HCl-Lösung eingegossen und ausgeäthert. Nach Aufarbeitung kann das Dibenzoheptafulven 99a in fast quantitativer Ausbeute isoliert werden. Vergleich mit einer authentischen Probe ^{63a)} zeigt gute Übereinstimmung.

5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yliden-2-essigsäure-äthylester

Die Acrylsäure 99f wird nach bekannten Verfahren in den Äthylester überführt. Sdp_1 : 170-173°C; viskoses Öl. IR-Spektrum (in $CHCl_3$) ^{68b)}: $\tilde{\nu}_{max}$: 1705, 1640, 1590 cm^{-1} . UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{max} : 231 (4,28) nm (lg ϵ). NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): τ = 1,7 - 3,1 (m, 8H, arom. H der Benzoringe und dd, 2H, -CH=CH- im Siebenring-System), τ = 4,1 (s, 1H, exocycl. H), τ = 5,95 (q, 2H, -CH₂-CH₃), τ = 8,8 (t, 3H, -CH₂-CH₃); H-Verhältnis: 10:1:2:3.

$C_{19}H_{16}O_2$ (276)

Ber. C 83,0 H 5,7

Gef. C 82,8 H 6,1

50 ccm absol. Äther, dann mit wenig eiskaltem absol. Äthanol gewaschen. Weiße Kristalle vom Zers.-P. 195,5- 196°C, die extrem feuchtigkeitsempfindlich sind, wobei die Hydrolyse zum 2,3-Diphenyl-cyclopropenon (110) führt. NMR-Spektrum (in CH_2Cl_2): $\tau = 2,0$ (m, aromat.CH), $\tau = 8,3$ (CH_2 , überdeckt von den Signalen des Methylenchlorids; Verh.: 10:3; t, CH_3).

7.5. Kondensationen von Methyl-carboniumsalzen mit carbocyclischen Ketonen zu symmetrisch- und unsymmetrisch-substituierten Polymethin-carbonium-ionen (Methode D)

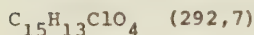
Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Keton-Komponente (5- 10 mMol) und das Methyl-carboniumsalz (5- 10 mMol) werden in 10 ccm Eisessig und 30 ccm Acetanhydrid unter Reinststickstoff bei Raumtemperatur gelöst. Nach Zugabe von 100 mg Natriumacetat (kristallin) wird in ein auf 100-120°C vorgeheiztes Bad eingetaucht und etwa 10 Min. erhitzt. Dabei zeigt die zunehmende Farbvertiefung der Reaktionslösung den Fortgang der Kondensation an. Nach dem Abkühlen wird am Rotationsverdampfer unter Zugabe von Benzol als Schlepper abgedampft. Der ölige Rückstand wird einige Male mit absol. Äther behandelt, um nicht umgesetztes Keton zu entziehen. Nach Extraktion mit Acetonitril wird eingengt und mit Eisessig umkristallisiert. In einigen Fällen muß das Farbsalz mit absol. Äther ausgefällt werden. Nach Waschen mit wenig Eisessig und absol. Äther wird über $\text{P}_4\text{O}_{10}/\text{KOH}$ i. Vak. bei 40- 50°C getrocknet. Die Ausbeuten sind ca. 60- 90 % d.Th. , bezogen auf eingesetztes Methyl-carbonium-Salz.

7.5.1. Umsetzungen von Methyl-tropylium-perchlorat (81) mit carbocyclischen Ketonen

7.5.1.1. Heptafulvenyl-tropylium-perchlorat (42a)

Zu 2,05 g (10 mMol) Methyl-tropylium-perchlorat (81) in Eisessig/ Acetanhydrid/ Natriumacetat wird 1,08 g (10 mMol) Tropon (76) gegeben und wie in der allgemeinen Vorschrift angegeben verfahren. Ausbeute: 3 g Rohprodukt, nach Umkristallisieren aus Eisessig 2,58 g (88% d.Th.); rot-braune Kristalle vom Zers.-P. oberhalb von 300°C. IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\max}$: 1710 (C=C), 1100 cm^{-1} (ClO_4^-). UV/VIS-Spektrum (in Acetonitril): $\lambda_{\max}$: 550 (3,70) nm (lg ϵ). MS-Spektrum: m/e = 292 (M^+), 192 ($\text{M}^+ - \text{HClO}_4$), 178 ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$).

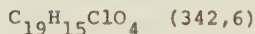


Ber. C 61,54 H 4,47 Cl 12,11

Gef. C 62,3 H 5,03 Cl 11,67

7.5.1.2. Benzoheptafulvenyl-tropylium-perchlorat (43)

Nach der allgemeinen Vorschrift werden 2,05 g (10 mMol) Methyl-tropylium-perchlorat (81) mit 1,56 g (10 mMol; 1,35 ccm) 2,3-Benzo-cyclohepten-1-on (84) kondensiert. Nach Aufarbeiten verbleiben 2,52 g (74% d.Th.) an dunkel-braunen, polarisierenden Kristallen vom Zers.-P. 260°C, die sich vollständig in Acetonitril mit tief-roter Farbe lösen. IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\max}$: 1100 cm^{-1} (ClO_4^-). UV/VIS-Spektrum (in Acetonitril): $\lambda_{\max}$: 430 (3,61), 620 (4,14) nm (lg ϵ).



Ber. C 66,7 H 4,40 Cl 10,40

Gef. C 65,84 H 4,45 Cl 10,48

7.5.1.3. 5H-Dibenzo[a,d]heptafulvenyl-tropylium-perchlorat (44)

Nach der allgemeinen Vorschrift werden 1,29 g (5 mMol) Methyl-tropylium-perchlorat (81) mit 1,03 g (5 mMol) 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-on (98) umgesetzt. Aus der violett-

blauen Lösung werden nach Aufarbeiten 1,3 g (66 % d.Th.) und nach Umkristallisieren aus Eisessig 750 mg (38,5% d.Th.) rotbrauner Kristalle erhalten, die nicht unterhalb von 350°C schmelzen. IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\max}$: 3010, 1630 (C=C), 1100 cm^{-1} . UV/VIS-Spektrum (in Acetonitril): $\lambda_{\max}$: 608 (3,32), 502 (3,45) nm (lg ϵ).



Ber. Cl 9,04

Gef. Cl 9,11

7.5.1.4. 1-Fluorenyliden-methyl-tropylium-perchlorat (45)

Nach der allgemeinen Vorschrift werden 1 g (4,5 mMol) Methyl-tropylium-perchlorat (81) und 900 mg (4,5 mMol) Fluorenon (110) umgesetzt. Es tritt schon bei Raumtemperatur eine kräftige Rotfärbung auf. Bei 80°C wird noch 10 Min. erhitzt. Fast quantitative Ausbeute des Salzes 45 vom Zers.-P. 350°C. Das dunkelrote Salz löst sich gut in polaren Lösungsmitteln.

IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\max}$: 3010, 2950, 1730, 1640 (C=C), 1100 cm^{-1} . UV/VIS-Spektrum (in Acetonitril): $\lambda_{\max}$: 600 (s) (4,06), 502 (4,28), 467 (4,29), 256 (3,20), 246 (3,19) nm (lg ϵ). MS-Spektrum: m/e = 366 (M^+), 265 ($\text{M}^+ - \text{HClO}_4$), 166 (Fluorenyl $^+$), 180 ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$).



Ber. Cl 9,78

Gef. Cl 9,68

7.5.1.5. 2,3-Diphenyl-triafulvenyl-tropylium-perchlorat (59)

1,29 g (5 mMol) Methyl-tropylium-perchlorat (81) und 1,03 g (5 mMol) 2,3-Diphenyl-cyclopropenon (110) werden nach der allgemeinen Vorschrift kondensiert. Nach Aufarbeiten und Umkristallisieren aus Eisessig verbleiben 1,23 g (59 % d.Th.) weinroter Kristalle vom Schmp. 118- 120°C (ab 140°C tritt Zersetzung ein). IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\max}$: 3050 (CH-Val.),

1840 (C=C- Valenzschwingung, charakteristisch für Cyclopropen-Systeme ¹⁰⁰), 1100 (ClO_4^-), 770, 690 cm^{-1} .

UV-Spektrum (in Acetonitril): λ_{max} : 450 (4,49), 312 (s) (4,01), 295 (s) (4,07), 276 (4,10) nm (lg ϵ). NMR-Spektrum (in CDCl_3): τ = 2,3- 2,5 (br.m, aromat. und olefin. H)

MS-Spektrum: m/e = 178 (Diphenyl-acetylen), 105 (Styryl).

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{ClO}_4$ (392,8)

Ber. Cl 9,04

Gef. Cl 9,14; 8,84

7.5.2. Umsetzungen von 1-Methyl-2,3-benzotropylium-perchlorat (91) mit carbocyclischen Ketonen

7.5.2.1. Benzoheptafulvenyl-benzotropyliumperchlorat (47a)

Nach der allgemeinen Kondensationsvorschrift werden 560 mg (2,8 mMol) 2,3-Benzo-cyclohepten-1-on (84) und 1-Methyl-benzotropylium-perchlorat 91 (720 mg ; 2,8 mMol) umgesetzt. Aus der umbrafarbenen Lösung wird nach Abkühlen und Aufarbeiten ein rot-braunes Produkt isoliert, das sich mit grüner Farbe in Acetonitril löst. Schmp. : 150°C, ab 170°C tritt Zersetzung ein. IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$: 1710 (C=C), 1100 (ClO_4^-) cm^{-1} . UV-VIS-Spektrum: (in Acetonitril): λ_{max} : 645 nm (lg ϵ : 4,99).

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{ClO}_4$ (392,8)

Ber. Cl 9,04

Gef. Cl 9,18

7.5.2.2. Diphenyl-triafulvenyl-2,3-benzotropylium-perchlorat 61

Nach der allgemeinen Vorschrift werden 1,29 g (5 mMol) 1-Methyl-2,3-benzotropylium-perchlorat (91) und 1,03 g (5 mMol) 2,3-Diphenyl-cyclopropenon (110) umgesetzt.

Aus der rot-orangenfarbigen Lösung wird nach Abkühlen, Aufarbeiten und Umkristallisieren das Salz 61 (1,23g; 59 % d.Th.) als rothraunes Kristallpulver vom Zers.-P. 118-120°C isoliert; ab 140°C ist Gasentwicklung zu beobachten. IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\max}$: 3050 (CH-Valenzschwingungen), 1840 (C=C-Valenzschwingung des Cyclopropen-Gerüsts), 1100 ($\text{C}10_4^-$), 770, 690 cm^{-1} (mono-substituiertes Phenyl-). UV/VIS-Spektrum (in Acetonitril): $\lambda_{\max}$: 465 (3,58) nm (lg ϵ). NMR-Spektrum (in CDCl_3): $\tau = 2,3-2,5$ (m, olefinische und aromatische Protonen). MS-Spektrum: m/e = 178 (Diphenyl-acetylen), 165 (Benzoheptafulvenyl⁺).

$\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{ClO}_4$ (442,9)

Ber. C 73,20 H 4,32 Cl 8,02

Gef. C 72,91 H 4,45 Cl 8,01

7.6. Kondensationen von Carboniumionen mit Malonsäure-Derivaten zu symmetrisch-substituierten Polymethin-carboniumionen (Methode E und F)

Allgemeine Arbeitsvorschrift : (Methode F)

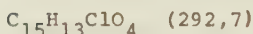
Unter Reinststickstoff werden 10 mmol des carbocyclischen Carboniumsalzes und 5 mmol fein-pulverisiertes, getrocknetes Malonsäure-Derivat in 100 ccm Eisessig und 750 mg Natriumacetat (getrocknet) bei Raumtemperatur gelöst und aufgeschlemmt. Dann wird in ein auf 80°C vorgeheiztes Bad getaucht und ca. 10- 20 Min. erhitzt. Dabei entweder schon bei Raumtemperatur oder beim Erhitzen die Farbe des Polymethin-Kations. Aus der Lösung scheiden sich beim Abkühlen die Farbsalz-Kristalle ab. Beim Ausbleiben der Kristallisation wird eingeeengt und mit absol. Äther ausgefällt. Zur Reinigung werden die Farbsalze aus Eisessig umkristallisiert, mit Äther gewaschen und über $\text{P}_4\text{O}_{10}/\text{KOH}$ i. Vak. bei Raumtemperatur getrocknet. Beim längerem Erwärmen an der Luft tritt Zersetzung ein. Die Ausbeuten liegen zwischen 30- 60 % d. Th., bezogen auf das eingesetzte Dicarbonsäure-Derivat.

7.6.1.1. Tropylium-perchlorat (31a) und Malonsäure
Heptafulvenyl-tropylium-perchlorat (42b)

Nach der allgemeinen Vorschrift werden 3,84 g (20 mMol) Tropylium-perchlorat (31a), 1,04 g (10 mMol) Malonsäure und 1,5 g krist. Natriumacetat kondensiert. Zwischen 80-120°C (Badtemperatur) tritt die Kondensation zum Farbsalz 42b ein. Aus der blau-violetten Lösung werden zunächst polymere Anteile entfernt, beim Abkühlen fallen dunkle Kristalle (3 g; 95% d.Th., bezogen auf Malonsäure) an, die nach Umkristallisieren aus Eisessig 2,35 g (81% d.Th.) ergeben; Zers.-P.: 263°C (Gasentwicklung). IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\max}$: 3010, 1710, 1625, 1470, 1100 cm^{-1} . UV/VIS-Spektrum (in Acetonitril): $\lambda_{\max}$: 547 (3,80) nm (lg ϵ). MS-Spektrum: m/e = 292 (M^+), 192 ($\text{M}^+ - \text{HClO}_4$), 178 ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$) bei 250°C, 70 eV.

7.6.1.2. Äthoxy-tropylium-perchlorat (83b) und Malonsäure
zu Heptafulvenyl-tropylium-perchlorat (42b)

2,35 g (10 mMol) Äthoxy-tropylium-perchlorat (83b) und 520 mg (5 mMol) Malonsäure werden bei 110°C kondensiert: 1,05 g (71 % d.Th.) purpurene Kristalle vom Zers.-P. 300°C. IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\max}$: 3100, 1000-1200 cm^{-1} . UV/VIS-Spektrum (in Acetonitril): $\lambda_{\max}$: 547 (3,80) nm (lg ϵ). (vgl. 7.6.1.1. und 7.5.1.1.; 42a)



Ber.	C 61,54	H 4,47	Cl 12,11
Gef.	C 60,72	H 4,42	Cl 11,78

7.6.1.3. Äthoxy-tropylium-tetrafluoroborat (83a) und
Malonsäure zu Heptafulvenyl-tropylium-tetra-
fluoroborat (42b)

2,22 g (10 mMol) Äthoxy-tropylium-tetrafluoroborat (83a) und 520 mg (5 mMol) Malonsäure werden kondensiert; Ausbeute: 850 mg (61 % d.Th.) rot-braune Kristalle vom Zers.-P. 250°C.

IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\max}$: 1100 cm^{-1} (BF_4^-); UV/VIS-Spektrum (in Acetonitril): $\lambda_{\max}$: 546 (3,78) nm (lg ϵ); MS-Spektrum: m/e = nur Fragmentationen unterhalb von 78 (Tropylium⁺).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BF}_4$ (280,1)

Ber. C 64,33 H 4,08

Gef. C 64,48 H 3,97

7.6.1.4. Tropylium-perchlorat (31a) und Glutaconsäure zu Bis-heptafulvenyl-methyl-perchlorat (7)

6,68 g (20 mmol) Tropylium-perchlorat (31a) und 1,3 g (10 mmol) Glutaconsäure werden kondensiert, wobei aus der blau-violetten Lösung nach dem Abkühlen dunkle Kristalle (2,6 g; 81 % d.Th.) vom Zers.-P. 230-240°C gewonnen werden.

IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\max}$: 3010, 1710, 1625, 1470, 1100 cm^{-1} .

UV/VIS-Spektrum (in Acetonitril): $\lambda_{\max}$: 590 (3,92) nm (lg ϵ).

MS-Spektrum: m/e = 291 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClO}_4$ (318,8)

Ber. C 64,05 H 4,74 Cl 10,68

Gef. C 64,74 H 4,22 Cl 10,86

7.6.1.5. Äthoxy-tropylium-perchlorat (83b) und Glutaconsäure zu Bis-heptafulvenyl-methyl-perchlorat (7)

2,35 g (10 mmol) Äthoxytropylium-perchlorat (83b) und 650 mg (5 mmol) Glutaconsäure werden in Nitromethan kondensiert. Es werden 1,6 g des Salzes 7 gewonnen; Zers.-P.: 200°C. UV/VIS-Spektrum (in Acetonitril): $\lambda_{\max}$: 600 (4,30) nm (lg ϵ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClO}_4$ (318,8)

Ber. C 64,05 H 4,74 Cl 10,68

Gef. C 66,37 H 4,61 Cl 11,01

7.6.1.6. Äthoxy-tropylium-tetrafluoroborat (83a) und Glutaconsäure zu Bis-heptafulvenyl-methyl-tetrafluoroborat (7)

2,22 g (10 mmol) Äthoxy-tropylium-tetrafluoroborat (83a) und 650 mg (5 mmol) Glutaconsäure werden kondensiert; Ausbeute: 800 mg (53 % d.Th.) dunkle Kristallite vom Zers.-P. 250°C. UV/VIS-Spektrum (in Acetonitril): $\lambda_{\max}$: 590 (3,74) nm (lg ϵ).

$C_{17}H_{15}BF_4$ (306,1)

Ber. C 66,38 H 4,89

Gef. C 65,89 H 4,82

7.6.1.7. Methyl-tropylium-perchlorat (81) und Ortho-ameisensäure-triäthylester zu Bis-heptafulvenyl-methyl-perchlorat (7) (Methode E)

1g (4,9 mmol) Methyl-tropylium-perchlorat (81) und 0,4 ccm (2,4 mmol) Ortho-ameisensäure-triäthylester in 30 ccm Eisessig und 300 mg krist. Natriumacetat werden bei Raumtemperatur unter Stickstoff gelöst. Anschließend wird auf 120°C erhitzt, wobei innerhalb von 2 Min. die königs-blaue Lösung des Kations 7 entsteht. Nach dem Abkühlen wird eingeeengt und das dunkle Kristallisat aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute: 620 mg (81 % d.Th.) dunkel-violette Kristalle vom Zers.-P. 200°C (Lit.⁸⁾: Zers.-P. oberhalb 200°C). UV/VIS-Spektrum (in Acetonitril): $\lambda_{\max}$: 600 (3,92), 545 (3,99), 532 (4,60), 478 (4,29), 350 (4,58) nm (lg ϵ). (Lit.⁸⁾: $\lambda_{\max}$ (in CH_3CN): 604 (4,1) nm (lg ϵ)).

$C_{17}H_{15}ClO_4$ (318,8)

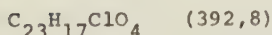
Ber. C 64,05 H 4,74 Cl 11,12

Gef. C 65,44 H 4,41 Cl 10,68; 10,99

7.6.2. Benzotropylium-Salze und Dicarbonsäuren

7.6.2.1. Benzotropylium-perchlorat (19) und Malonsäure zu Benzoheptafulvenyl-benzotropylium-perchlorat (47- 49)

322 mg (3,1 mMol) Malonsäure und 1,5 g (6,2 mMol) Benzotropylium-perchlorat (19) werden schon bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei die anfangs wasserhelle Lösung tief-grün verfärbt wird. Nach Erhitzen auf 80°C ist die Reaktion innerhalb von 2 Min. abgeschlossen. Aus der noch warmen Lösung kristallisiert das Farbsalz in langen, dunkel-grünen Nadelchen mit goldenem Oberflächenglanz aus. Nach Umkristallisieren aus Eisessig verbleiben 850 mg (71 % d.Th.) des Salzes 47b vom Schmp. 200°C. Das Salz ist leicht löslich in allen polaren organischen Lösungsmitteln und auch in Wasser. IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\max}$: 1100 cm⁻¹ (ClO₄⁻). UV/VIS-Spektrum (in Acetonitril): $\lambda_{\max}$: 645 (4,99) nm(lgε). NMR-Spektrum (in F₃C-COOD): -1,73 (d, Methin-Proton), -2,62 (m, 4/5 H, aromat. H am Benzoring-System), -3,60 (m, 10 H, aromat. und olefin.H), H-Verhältnis ca. 1(2): 5(4): 10 (100 MHz, F₃C-COOH als innerer Standard). MS-Spektrum: m/e = 392 (M⁺), 292 (M⁺ - HClO₄), 281/280 (M⁺ - HClO₄ - CH) (vgl. Abb. 21).



Ber. C 70,31 H 4,36 Cl 9,03

Gef. C 70,80 H 4,48 Cl 9,20

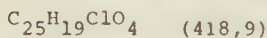
Hydrierungsprodukt von Benzoheptafulvenyl-benzotropylium-perchlorat (47b) ¹⁰⁸⁾

Das Perchlorat 47b wird mit Pd/BaSO₄ in Eisessig ¹¹¹⁾ hydriert; es werden 5- 5,5 Moläquivalente Wasserstoff aufgenommen und ein Kohlenwasserstoff 47h isoliert, Schmp.: 133-134°C. NMR-Spektrum (vgl. Abb.19) (in CCl₄): τ = 3,02 (m, 8H, aromat.H der Benzoringe), τ = 7,24 (m, 8H, benzyl. H am Siebenring), τ = 8,15 (m, 6H) und τ = 8,89 (m, 6H) rest-

liche Protonen am hydrierten Siebenring-System und Methylen-C-Atom; H-Verhältnis 8:8:6:6 entsprechend einem symmetrisch-verknüpftem Methan-Derivat mit 4,5-Benzo-cycloheptan-Resten. MS-Spektrum: $m/e = 304 (M^+)$, $159 (M^+ - C_{11}H_{13})$, 145, 131, 117, 91.

7.6.2.2. Benzotropylium-perchlorat (19) und Glutaconsäure zu Bis-benzoheptafulvenyl-methyl-perchlorat (50)

2,5 g (10,3 mMol) Benzotropylium-perchlorat (19) und 650 mg (5,1 mMol) Glutaconsäure werden kondensiert, wobei 1,1 g (53% d.Th.) des Perchlorats 50 als blau-grüne Kristalle vom Zers.-P. $200^\circ C$ gewonnen werden. IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{max}$: uncharakteristisches Salzspektrum, $1100\text{ cm}^{-1} (ClO_4^-)$. UV/VIS-Spektrum (in Acetonitril): λ_{max} : 753 (5,48), 685 (4,63) nm (lg ϵ). NMR-Spektrum (in D-Aceton): $\tau = 1,9 - 2,5$ (m, olefin. und aromat. H). MS-Spektrum: $m/e = 318 (M^+ - HClO_4)$, 306, 153, 141.

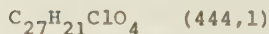


Ber. C 71,68 H 4,57 Cl 8,57

Gef. C 71,98 H 4,57 Cl 8,36; 8,62

7.6.2.3. Benzotropylium-perchlorat (19) und Piperyliden-dicarbonsäure zu 1,3-Bis-(benzoheptafulvenyl)-allyl-perchlorat (62)

1g (4,16 mMol) Benzotropylium-perchlorat (19) und 270 mg (2,08 mMol) Piperyliden-dicarbonsäure ¹¹²⁾ werden kondensiert, wobei 440 mg (49,5 % d.Th.) blau-violetter Kristalle vom Zers.-P. $350^\circ C$ isoliert werden. IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{max}$: 1730 (C=C), 1640, 1145, 1115, 1080 cm^{-1} . UV/VIS-Spektrum (in Acetonitril): λ_{850} (s) (5,31), 755 (4,53), 644 (4,21), 506 (4,02), 467 (4,02) nm (lg ϵ).



Ber. C 72,90 H 4,87 Cl 7,97

Gef. C 71,97 H 4,68 Cl 7,85

7.6.3. Diphenyl-cyclopropenylium-Salze und Dicarbonsäure-Derivate

7.6.3.1. Diphenyl-triafulvenyl-diphenyl-cyclopropenylium-tetrafluoroborat (55)

Nach der Kondensationsmethode F werden 3,22 g (10 mMol) 2,3-Diphenyl-1-äthoxy-cyclopropenylium-tetrafluoroborat (111) und 520 mg (5 mMol) Malonsäure umgesetzt, wobei 1,7 g (71 % d.Th.) gelber Kristalle des Salzes 55 mit einem Zers.-P. 150- 155°C isoliert werden. IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\max}$: 3010, 1850 (C=C-Valenzschwingung im Cyclopropen-System), 1100 (BF_4^-), 770, 690 cm^{-1} (mono-subst. Ph-). UV-Spektrum (in Acetonitril): $\lambda_{\max}$: 306 (s) (4,38), 296 (4,59), 286 (4,55), 281 (s) (4,31) nm ($\lg \epsilon$). NMR-Spektrum (vgl. Abb. 20) (in CDCl_3): (100 MHz) $\tau = 2,45$ (m, 8H, o-Protonen in Phenylrestem), $\tau = 3,0$ (m, restliche arom. H und Methin-H). MS-Spektrum: m/e = 178 (Diphenyl-acetylen), 151/152, 89, 76.



Ber. C 77,52 H 4,41

Gef. C 77,31 H 4,14

7.6.3.2. Bis-(diphenyl-triafulvenyl)-methyl-tetrafluoroborat (57)

3,22 g (10 mMol) 2,3-Diphenyl-1-äthoxy-cyclopropenylium-tetrafluoroborat (111) und 650 mg (5 mMol) Glutaconsäure werden kondensiert; 1,85 g (74 % d.Th.) oliv-grüne Kristalle vom Zers.-P. 170°C. IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\max}$: 1850 (C=C, Cyclopropen-System), 1100 (BF_4^-), 770, 690 cm^{-1} . UV-Spektrum (in Acetonitril): $\lambda_{\max}$: 422 (4,16), 353 (3,90), 290 (4,03), 278 (4,09) nm ($\lg \epsilon$). NMR-Spektrum (in Dimethylformamid): $\tau = 2,4$ (m, o-Protonen an Phenyl-Rest), $\tau = 3,25$ (m, olefinische und aromatische Protonen), H-Verhältnis: ca. 20 : 3. MS-Spektrum: m/e = 178 (Diphenyl-acetylen).



Ber. C 78,28 H 4,58

Gef. C 78,06 H 4,53

7.7. Dibenzo[a,d]cyclohepten-Carbonium-Salze
(Methode A und B)

7.7.1. 5-(Dibenzo[a,d]heptafulvenyl)-dibenzo[a,d]=
tropylium-perchlorat (51)

100 mg 5-(5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-yliden-methyl)-5-hydroxy-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten ⁴¹⁾ (100) werden in 1,5 ccm Acetanhydrid und 6 ccm absol. Äther gelöst und unter Eiskühlung wird die Mischung von 1 ccm 60-proz. HClO₄ in 1 ccm Acetanhydrid zugetropft. Aus der violetten Lösung kristallisieren sofort blau-violette Nadeln aus, die abgesaugt und über P₄O₁₀/KOH i.Vak. bei 50°C getrocknet werden. Ausbeute: 95 mg (79% d.Th.), blau-violette Kristalle vom Zers.-P. 185°C. Bei der alkalischen Hydrolyse in Dioxan wird das Carbinol 100 rückgebildet. IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\max}$: 3030, 3010, 1610 (C=C), 1100 cm⁻¹. UV/VIS-Spektrum (in Acetonitril): $\lambda_{\max}$: 540 (3,77), 501 (3,66), 390 (3,86), 375 (4,03), 345 (s) (3,93), 307 (5,05), 272 (4,32) nm (lg ε). Das gleiche Kation wird aus dem Dimeren 103 b gebildet (vgl. Abb.15, S.69).



Ber. C 75,52 H 4,29

Gef. C 75,76 H 4,40

7.7.2. Bis-(dibenzo[a,d]heptafulvenyl)-methyl-
perchlorat (52)

Nach der Methode A und B wird das Farbsalz 52 aus dem Carbinol 101 bzw. aus dem Dimeren 104 b gewonnen: violette Kristalle vom Zers.-P. 180°C. IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\max}$: 3030, 3010 (CH-Valenzschwingungen), 1650 (C=C), 1100 cm⁻¹. UV/VIS-Spektrum (in Acetonitril): $\lambda_{\max}$: 645 (3,30), 535 (3,73), 507 (3,62), 376 (4,01), 340 (s) (3,94), 306 (4,88), 273 (4,30) nm (lg ε).



Ber. C 76,36 H 4,46 Cl 6,38

Gef. C 78,59 H 4,84 Cl 6,48

7.7.3. 5-(9-Fluoren-yliden-methyl)-dibenzo[a,d]tropylium-perchlorat (53)

Nach der Methode A und B werden das Carbinol 102 bzw. der Kohlenwasserstoff 105b in das gleiche Perchlorat 53 überführt; Ausbeute: quantitativ, violette Kristalle vom Zers.-P. 110°C . IR-Spektrum (in KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}}$: 1610 (C=C), 1100 cm^{-1} . UV/VIS-Spektrum (in Acetonitril): λ_{max} : 545 (3,59), 515 (s) (4,47), 392 (s) (3,69), 381 (s) (3,90), 330 (4,06), 304 (4,80), 269 (4,40) nm (lg ϵ).

$\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{ClO}_4$ (466,9)

Ber. C 74,57 H 4,10

Gef. C 75,21 H 5,90

7.7.4. 5-(2,3-Diphenyl-triafulvenyl)-dibenzo[a,d]tropylium-tetrafluoroborat (63)

Zu 322 mg (10 mMol) 2,3-Diphenyl-1-äthoxy-cyclopropenyl-tetrafluoroborat (111) und 210 mg (10 mMol) 5-Methylen-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (99a) in 20 ccm absol. Methylenchlorid wird unter Stickstoff 1 ccm Acetanhydrid in 5 ccm Methylenchlorid getropft und bei einer Badtemperatur von ca. 60°C 30 Min. erhitzt. Es tritt eine purpur-rote Lösungsfarbe auf. Aus der Reaktionslösung kann nach dem Abkühlen ein Produkt isoliert werden, das sich in Acetonitril mit violetter Farbe löst. Die polymeren Anteile verhindern exakte Analysenergebnisse. UV/VIS-Spektrum (in Acetonitril): λ_{max} : 555 nm; das Spektrum zeigt befriedigende Übereinstimmung mit den Kationen 51, 43, 59 und 61.

7.8. Polymethincarboniumionen mit drei carbocyclischen Resten

7.8.1. Tris-heptafulvenyl-methyl-perchlorat (46)

Nach der Kondensationsmethode D (vgl. 7.5.) werden drei Moläquivalente (1,27 g; 5 mMol) Methyl-tropylium-perchlorat (81) mit Ortho-kohlensäureester (200 mg; 1,67 mMol)

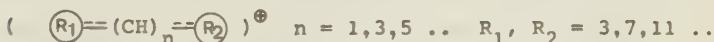
unter Zusatz von wenigen Tropfen 60-proz. HClO_4 umgesetzt. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig verbleiben ca. 1 g (48 % d.Th.) dunkel-violetter Kristalle von 46 mit einem Zers.-P. 350°C ; polymere Anteile verhindernden Erhalt exakter Analysenwerte. UV/VIS-Spektrum (in Acetonitril): λ_{max} : 603 (4,24), 502 (4,18), 470 (5,30) nm (lg ϵ).

7.8.2. Umsetzung von 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropylium-perchlorat mit Tropon (Kation 2b)

Nach der Methode D (vgl. 7.5.) werden 1,35 g (5 mMol) 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropylium-perchlorat ^{20,97)} und 1,07 g (10 mMol) Tropon (76) kondensiert. Es entstehen Lösungen eines Carboniumsalzes 2b, aus denen keine definierten Produkte isoliert werden können. Das längstwellige Absorptionsmaximum in Acetonitril liegt bei ca. 720-730 nm.

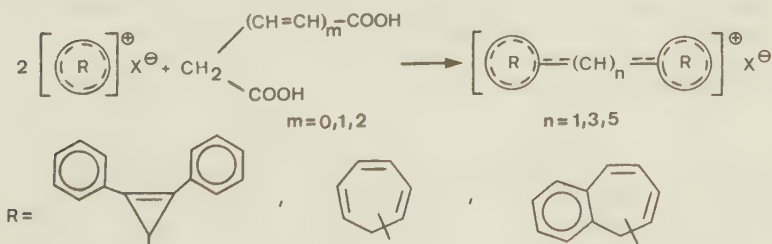
7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hatte die Synthese und Untersuchung von Polymethincarboniumionen, die durch carbocyclische Endgruppen stabilisiert werden, zum Ziel; dadurch sollten Kationen niedriger Acidität zugänglich sein :



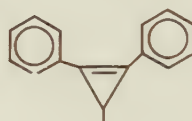
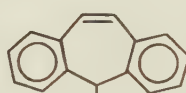
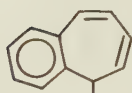
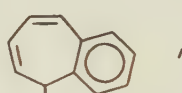
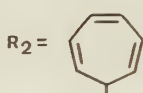
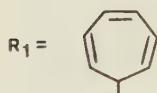
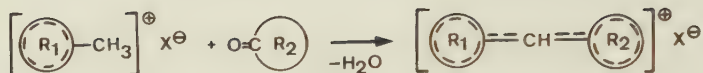
Als diese kationischen Systeme stabilisierende Reste wirken das 2,3-Diphenyl-cyclopropenylium-, Tropylium-, Benzotropylium- und Dibenzo[a,d]tropylium-System. Es wurden verschiedene Synthesemethoden entwickelt, um derartige, bisher kaum untersuchte, nur aus C- und H-Atomen aufgebaute, Polymethincarboniumionen in befriedigenden Ausbeuten darzustellen.

Symmetrisch mit carbocyclischen Resten substituierte Kationen wurden direkt erhalten, indem Tropylium-, Benzotropylium- und Diphenyl-cyclopropenylium-Salze mit Malonsäuren umgesetzt wurden :

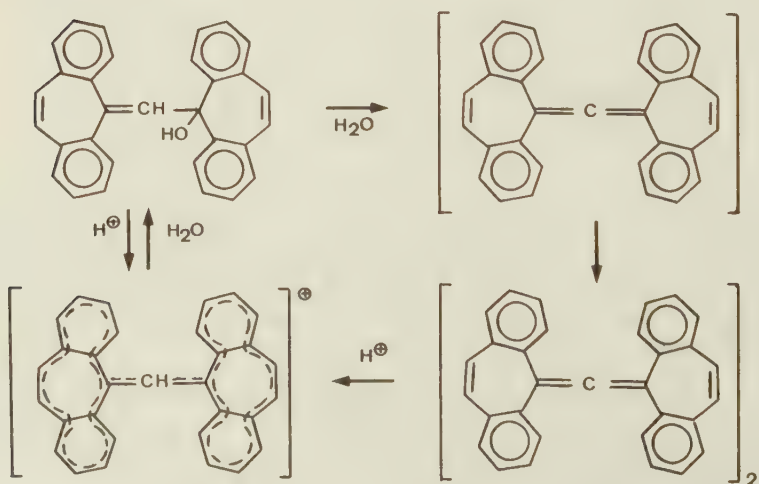


Die Gegenwart von Natriumacetat hat sich bei den Kondensationsreaktionen als günstig erwiesen, da die bei der Kondensation auftretende Säureabspaltung gefördert wird. Die tief-farbigten Salze entstehen in guten Ausbeuten und fallen zum Teil direkt in reiner Form kristallin an.

Die Kondensation von Methyl-tropylium- bzw. Methyl-benzotropylium-perchlorat mit den Ketonen der carbocyclischen Stammsysteme ergaben neben den symmetrisch- auch die unsymmetrisch-substituierten Polymethincarboniumionen :



Die Carboniumionen mit Dibenzo[a,d]cyclohepten-Resten wurden aus den entsprechenden, erstmals synthetisierten Carbinolen gewonnen. Erstaunlicherweise erhält man diese Kationen durch Einwirkung starker Säuren auf die dimeren Dehydratisierungsprodukte, bei denen es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um aryl-substituierte Methylencyclobutane handelt :

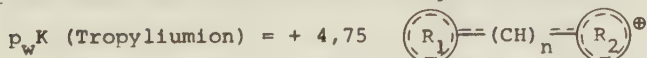


Die Spaltung von Methylen cyclobutanen mit starken Säuren ist bisher noch nicht beschrieben worden. Sie unterstreicht die Bildungstendenz der resonanzstabilisierten Kationen. Die Struktur der Dimeren wurde anhand der Elektronenspektren diskutiert.

Die hier erstmals dargestellten Polymethincarbonium-Salze sind tieffarbig, stabil gegenüber Sauerstoff, besitzen teilweise hohe Zersetzungspunkte und sind in einigen Fällen wasserlöslich. Die vorgeschlagenen Konstitutionen stehen im Einklang mit den Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchungen. Die Farbsalze zeigen eine negative Solvatochromie, die bei den unsymmetrisch substituierten Kationen stärker ausgeprägt ist als bei den symmetrisch substituierten.

Ein Maß für die als LEWIS-Säuren aufzufassenden Polymethincarboniumionen sind ihre pK -Werte, die durch potentiometrische und photometrische Bestimmungsverfahren erhalten wurden :

pK -Werte von Carboniumionen bezogen auf Wasser



Nr.	$\textcircled{R_1}$	n	$\textcircled{R_2}$	p_{wK}
42	$\textcircled{7}$	1	$\textcircled{7}$	+ 4,49
47	$\textcircled{67}$	1	$\textcircled{76}$	4,49
7	$\textcircled{7}$	3	$\textcircled{7}$	4,94
44	$\textcircled{7}$	1	$\textcircled{76}$	5,09
46	$(\textcircled{7}-\text{CH})_3\text{C}$			5,29
55	$\textcircled{6-3-6}$	1	$\textcircled{6-3-6}$	5,29
61	$\textcircled{6-3-6}$	1	$\textcircled{76}$	5,36
45	$\textcircled{7}$	1	$\textcircled{656}$	5,59
62	$\textcircled{67}$	5	$\textcircled{76}$	5,67
59	$\textcircled{6-3-6}$	1	$\textcircled{7}$	5,79
43	$\textcircled{7}$	1	$\textcircled{76}$	5,84
57	$\textcircled{6-3-6}$	3	$\textcircled{6-3-6}$	5,89
50	$\textcircled{67}$	3	$\textcircled{76}$	5,99

Die Ergebnisse zeigen, daß die Carboniumionen entgegen den Erwartungen nur um ca. 1 pK-Einheit weniger acide Systeme darstellen als beispielsweise das Tropyliumion. Dieser schwache Effekt kann mit Hilfe der HMO-Theorie erklärt werden. Dazu wurden von sämtlichen hier zur Diskussion stehenden Carboniumionen und allen aus ihnen theoretisch ableitbaren Carbinolen nach der einfachen HMO-Methode die Energieeigenwerte berechnet. Die sich daraus ergebenden optimalen Atomlokalisierungsenergien wurden mit den pK-Werten korreliert, wobei sich für die strukturverwandten Systeme befriedigende lineare Beziehungen ergeben. Die erhaltenen Regressionsgeraden wurden mit anderen Korrelationen ionischer Systeme verglichen.

Es stehen durch die in dieser Arbeit synthetisierten Farbsalze erstmals eine größere Anzahl strukturverwandter Polymethincarboniumionen mit carbocyclischen Endgruppen zur Verfügung, so daß eine Interpretation der Elektronenspektren auf der Grundlage des einfachen HMO-Modells vorgenommen werden kann. Es resultieren ausgezeichnete Regressionen zwischen den längstwelligen Absorptionsmaxima und den berechneten Anregungsenergien, wie sie für diese Substanzklasse bisher nicht angegeben werden konnte :

$$\tilde{\nu}_{\max} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = (17490 \pm 1515) (\Delta m_{\pi-\pi^*}) + 5773 (\pm 440)$$

9. Literaturverzeichnis

- 1) E.HÜCKEL, Z.Physik 70, 204 (1931); Z.Elektrochemie 43, 752; 827 (1937)
- 2) A.STREITWIESER jr. Tetrahedron Letters 6, 23 (1960); J.Amer.chem.Soc. 89, 59; 63 (1967)
- 3) R.KUHN und Mitarbeiter, Angew.Chem. 75, 174 (1963); ebenda 75, 870 (1963); R.KUHN und D.REWICKI, Liebigs Ann.Chem. 690, 50 (1966); R.KUHN und D.REWICKI, Tetrahedron Letters 1964 (8) 385
- 4) J.A.POPLE, G.A.SEGAL, J.chem.Physics 44, 3299 (1966); M.J.S.DEWAR, G.KLOPMAN, J.Amer.chem.Soc. 89, 3089 (1967)
- 5) a) C.JUTZ, F.VOITHENLEITNER, Chem.Ber. 97, 29 (1964);
b) ebenda S.1337; c) ebenda S.1590
- 6) a) K.HAFNER, H.PELSTER, Angew.Chem. 73, 342 (1961)
b) K.HAFNER, H.PELSTER und J.SCHNEIDER, Liebigs Ann.Chem. 650, 62 (1961)
- 7) E.C.KIRBY, D.H.REID, J.chem.Soc. 1961, 163; 1724; 3579; ebenda 1960, 494
- 8) K.HAFNER, H.W.RIEDEL und M.DANIELICZ, Angew.Chem. 75, 344 (1963)
- 9) J.I.BRAUMAN, L.K.BLAIR, J.Amer.chem.Soc. 90, 5673 (1968)
- 10) H.F.EBEL, Fortschr.chem.Forschg. 12, 428 (1969)
- 11) D.J.GLOVER, J.Amer.chem.Soc. 87, 5275; 5279 (1965)
- 12) F.H.WESTHEIMER, M.S.KHARASH, J.Amer.chem.Soc. 68, 1871 (1946)
- 13) L.P.HAMMETT, Physical org.chem. N.Y. 1940, S.251
- 14) A.M.LOWEN, M.A.MURRAY, G.WILLIAMS, J.chem.Soc. 1950, 3322
- 15) V.GOLD, B.M.V.HAWES, J.chem.Soc. 1951, 2102
- 16) N.C.DENO, J.J.JARUZELSKI, A.SCHRIESHEIM, J.Amer.chem.Soc. 77, 3044 (1955)
- 17) S.HÜNIG, Angew.Chem. 77, 14 (1965)
- 18) G.BERTI, J.org.Chem. 22, 230 (1957); Gazz.chim.ital. 87, 293 (1957)
- 19) M.STILES, A.J.LIBBEY, J.org.Chem. 22, 1243 (1957)
- 20) D.MEUCHE, H.STRAUSS, E.HEILBRONNER, Helv.chim.acta 41, 57 (1958)
- 21) R.BRESLOW, H.HÖVER, H.W.CHANG, J.Amer.chem.Soc. 84, 3168 (1962)
- 22) G.D.KOLOMNIKOVA, Z.N.PARNES, Russ.chem.Rev. 36, (10) 748 (1967)
- 23) R.RUMPF, R.REYNAUD, Bull.Soc.chim.Fr. 1964, 558

- 24) G.BERTI, A.DA SETTIMO, *Ann.chim.* 49, 1237 (1959)
- 25) G.NAVILLE, H.STRAUSS, E.HEILBRONNER, *Helv.chim. acta* 43, 1221 (1960)
- 26) R.BRESLOW, J.LOCKHART, H.W.CHANG, *J.Amer. chem.Soc.* 83, 2375 (1961)
- 27) A.KREBS, *Tetrahedron Letters* 1971 (22) 1903
- 28) W.v.E.DOERING, L.H.KNOX, *J.Amer.chem.Soc.* 76, 3203 (1954)
- 29) D.J.CRAM, W.D.KOLLMAYER, *J.Amer.chem.Soc.* 90, 1791 (1968); R.KUHN, H.FISCHER, F.A.NEUGEBAUER, H.FISCHER, *Liebigs Ann.Chem.* 654, 64 (1962)
- 30) M.J.S.DEWAR, H.N.SCHMEISSIG, *Tetrahedron* 11, 96 (1960)
- 31) M.J.S.DEWAR, C. DE LLANO, *J.Amer.chem.Soc.* 91, 789 (1969)
- 32) D.H.LO, M.A.WHITEHEAD, *Tetrahedron* 25, 2629 (1969)
- 33) A.STREITWIESER und J.I.BRAUMAN, *Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations*, Pergamon Press (1965); HEILBRONNER- STRAUB, HÜCKEL *Molecular Orbitals*, Springer Verlag (1966)
- 34) R.BRESLOW, H.W.CHANG, *J.Amer.chem.Soc.* 83, 2367 (1961)
- 35) S.ANDREADES, *J.Amer.chem.Soc.* 87, 3941 (1965)
- 36) a) R.ZHARADNIK, C.PARKANYI, J.MICHL und V.HORAK, *Tetrahedron (London)* 22, 1341 (1966); b) R.ZHARADNIK, *Fortschr.d.chem.Forsch.* 10, 1 (1968); c) R.ZHARADNIK, *Angew. Chem.* 77, 1100 (1965)
- 37) G.v.BOYD und N.SINGER, *Tetrahedron (London)* 22, 547 (1966)
- 38) A.STREITWIESER, jr., "MO-Theorie for organic chemists" N.Y. (1961), S.229
- 39) R.RADLICK, *J.org.Chem.* 29, 960 (1964)
- 40) A.P.Ter BORG und Mitarbeiter, *Helv.chim.acta* 43, 457 (1960)
- 41) Diplomarbeit G.HOLZMANN, Freie Universität Berlin, 1968
- 42) G.KOEBRICH und Mitarbeiter, *Chem. Ber.* 99, 683 (1966)
- 43) W.v.E.DOERING und D.W.WILEY, *Tetrahedron (London)* 11, 193 (1960)
- 44) a) C.JUTZ, *Chem.Ber.* 97, 2050 (1964); b) B.FOEHLISCH, P.BUERGLE und D.KROCKENBERGER, *Chem.Ber.* 101, 2717 (1968);
- 45) E.MÜLLER und H.FRICKE, *Liebigs Ann.Chem.* 661, 42 (1963)
- 46) G.A.GLADKOWSKI und Mitarbeiter, *Istw.Ak.Nauk,SSSR* 7, 1273 (1963)
- 47) K.CONROW, *J.Amer.chem.Soc.* 76, 3203 (1954)
- 48) H.RENNHARD, E.HEILBRONNER und Mitarbeiter, *Helv.chim. acta* 40, 964 (1957)

- 49) D.J.BERTELLI, J.T.GERIG und J.M.HERBELIN, J.Amer. chem.Soc. 90, 111 (1968)
- 50) R.HUISGEN, G.SEIDL und T.WINNER, Liebigs Ann.Chem.677, 30 (1964); Tetrahedron (London) 20,633 (1964)
- 51) F.S.KIPPING und A.E.HUNTER, J.Amer.chem.Soc. 79,604 (1961)
- 52) a) D.J.S.TARBELL und Mitarbeiter, J.Amer.chem.Soc.72, 240 (1950); b) J.E.DUBOIS und A.F.HAGARTY, J.chem.Soc. 1969, 642; c) R.C.GILMORE und Mitarbeiter, J.Amer.chem. Soc. 73, 1413 (1951)
- 53) E.W.COLLINGTON und G.JONES, Chem.Comm. 16,958 (1968)
- 54) E.W.COLLINGTON und G.JONES, J.chem.Soc. 1969, 3656
- 55) G.L.BUCHANAN und D.R.LOCKHARDT, J.chem.Soc. 1959,3592
- 56) M.S.JULIA und Mitarbeiter, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 241, 882 (1955)
- 57) D.J.BERTELLI und C.C.ONG, J.Amer.chem.Soc.87,3724(1965)
- 58) D.J.BERTELLI und J.M.VIEBROCK, Inorg.Chem. 7, 1240 (1968)
- 59) B.W.ABEL und Mitarbeiter, J.chem.Soc. 4, 4559 (1958)
- 60) M.RABINOVITZ, I.AGRANAT und E.D.BERGMANN, Tetrahedron (London) 22, 225 (1966)
- 61) G.BERTI, J.org.Chem. 22, 230 (1957)
- 62) H.SHIMANOUCHI, T.HATA und J.SADA, Tetrahedron Letters 32, 3573 (1968)
- 63) a) H.TREIBS und J.KLINKHAMMER, Chem.Ber. 84, 671 (1951)
b) A.C.COPE und S.W.FENTON, J.Amer.chem.Soc. 73,1678 (1951)
- 64) S.GABRIEL und A.MICHAEL, Ber.dtsch.chem.Ges. 11, 1007 (1887); ibid. 18, 3470 (1885)
- 65) H.SCHMIDT und Mitarbeiter, Helv.chim.acta 35, 928(1952)
- 66) E.D.BERGMANN und Mitarbeiter, Bull.Soc.chim.France 18, 689 (1951)
- 67) H.L.SLATES und N.L.WENDLER, J.Medic.Chem. 8, 886 (1965)
- 68) a) E.D.BERGMANN und Mitarbeiter, Vietnam chim.acta 1966, 129; b) E.D.BERGMANN und A.SALOMONOVICA, Synthesis 1970, 183
- 69) W.TOCHTERMANN, Chem.Ber. 101, 3813 (1968)
- 70) K.ZIEGLER und Mitarbeiter, Liebigs Ann.Chem. 434,75 (1923); Ber.dtsch.chem.Ges.57, 1986 (1923)
- 71) A.ROEDIG und H.NIEDENBRUCK, Cem.Ber.90, 673 (1957)
- 72) a) H.FISCHER, H.FISCHER, Chem.Ber. 97, 2983 (1964)
b) G.SCHWAMM, H.GRÄTSCH und W.POLLMANN, Angew.Chem.74, 53 (1962); c) W.STEINKOPF und P.SCHUBERT, Liebigs Ann. Chem. 424, 19 (1921)

- 73) H.A.STAAB und H.A.KURMEIER, Chem.Ber. 101, 2697 (1968)
- 74) J.CIABATTONI und E.C.NATHAN IV., J.Amer.chem.Soc. 90, 4495 (1968)
- 75) R.NAHON und A.R.DAY, J.org.chem. 30, 1973 (1965)
- 76) G.KORTÜM und G.DREESEN, Chem.Ber. 84, 182 (1967)
- 77) E.v.DEHMLow, Chem.Ber. 100, 3260 (1967)
- 78) a) W.CHODKIEWICZ und P.CADIOT, C.R.hebd.Séances Acad. Sci. 42, 1890 (1958); b) R.KRENN, Helv.chim.acta 11, 116 (1928)
- 79) R.BRESLOW, J.T.GROVES und G.RYAN, J.Amer.chem.Soc. 89, 5048 (1967)
- 80) M.SUNDARELINGAM und L.H.JENSEN, J.Amer.chem.Soc. 85, 3302 (1963)
- 81) K.B.WIBERG und B.J.NIST, J.Amer.chem.Soc. 83, 1226 (1961)
- 82) S.ANDREADES, J.Amer.chem.Soc. 87, 3941 (1965)
- 83) I.A.D'YAKONOW und R.R.KOSTIKOV, Russ.chem.Rev. 36, 557 (1967)
- 84) R.BRESLOW, T.EICHER, A.KREBS, R.A.PETERSEN und J.POSNER, J.Amer.chem.Soc. 87, 1325 (1965)
- 85) Org.Synth. Vol. 46, 113
- 86) a) R.BRESLOW und Mitarbeiter, J.org.chem. 24, 416 (1959); b) D.G.FARNUM und M.BURR, J.Amer.chem.Soc. 82, 2651 (1960)
- 87) T.DENZEL und H.J.BESTMANN, Tetrahedron Letters 1969, 3817
D.M.STEHOUEW und D.T.LONGONE, Tetrahedron Letters 1969, 5311
- 88) a) S.MASAMUNE und M.KATO, J.Amer.chem.Soc. 87, 4190 (1965)
b) R.F.SMITH, Diss.Abstr. 26, 7049 (1966); c) E.D.BERG=
MANN und I.AGRANAT, J.chem.Soc. 1968, 1671
- 89) a) G.W.BIRD und A.F.HAMER, J.chem.Soc. 1969, 959; b)
F.G.BORDWELL und S.C.CROOKS, J.Amer.chem.Soc. 91, 2084
(1969); c) F.TODA und Mitarbeiter, Bull.chem.Soc.Jap.
42, 1777 (1969)
- 90) a) M.E.VOL'PIN, I.S.AKHREM, E.A.TERENT'EVA und D.N.KUR=
SANOW, Bull.Acad.Sci.USSR 1963, 726; b) M.E.VOL'PIN,
I.S.AKHREM und D.N.KURSANOW, J.org.general.chem. of the
USSR 30, 1077 (1960); c) M.E.VOL'PIN und I.S.AKHREM,
Dokl.chem. 161, 297 (1965); d) G.D.KOLOMMIKOVA, Z.N.
PARNES, Russ.Chem.Rev. 36, 748 (1967)
- 91) T.NOZOE, T.MUKAI, K.OSAKA und N.SHISHIDO, Bull.chem.
Soc.Jap. 34, 1384 (1961)
- 92) K.CONROW, J.Amer.chem.Soc. 81, 5461 (1959)
- 93) R.WIZINGER und H.v.THOBEL, Helv.chim.acta 40, 1306 (1957)
- 94) a) T.EICHER und A.HANSEN, Tetrahedron Letters 1967, 4326
b) T.EICHER und K.EIGLMEIER, Chem.Ber. 104, 605 (1971);
T.EICHER und Mitarbeiter, Chem.Ber. 103, 2647 (1970);
c) T.EICHER und A.LÖSCHNER, Z.f.Naturforsch. 31b, 295
(1966)

- 95) a) M.ODA, K.TAMATE und Y.KITAHARA, Chem.Comm. 1971, 347; b) T.OMOTI, M.ODA und Y.KITAHARA, Chem.Comm. 1971, 114
- 96) B.FOEHLISCH und P.BUERGLE, Angew.Chem. 76, 784 (1964)
- 97) a) W.GRIMME und Mitarbeiter, Helv.chim.acta 51, 225 (1968)
b) B.O.WAGNER, H.F.EBEL, Tetrahedron (London) 26, 5163 (1970)
- 98) S.W.TOBEY und R.WEST, J.Amer.chem.Soc. 88, 2748 (1966)
- 99) H.PRINZBACH und U.FISCHER, Angew.Chem. 77, 258; 621 (1965)
- 100) R.W.MITCHELL und J.A.MERRITT, Spectrochim.Acta 27A, 1646 (1971)
- 101) D.G.FARNUM, J.Amer.chem.Soc. 86, 934 (1964)
- 102) G.QUINCKERT, K.OPITZ, W.W.WIESDORFF und J.WEINLICH, Tetrahedron Letters 1963, 1836
- 103) K.DIMROTH, Chimia 15, 80 (1961)
- 104) C.JUTZ, Angew.Chem. 74, 502 (1962)
- 105) a) S.DÄHNE und Mitarbeiter, J.prkt.chem. 312, 877 (1970)
b) S.DÄHNE und R.RODEGLIA, Tetrahedron (London) 27, 3673 (1971)
- 106) K.M.HARMON, A.B.HARMON, T.T.COBURU und J.M.FISK, J.org.chem. 33, 2667 (1968)
- 107) H.J.DAUBEN, M.J.RINGOLD, J.Amer.chem.Soc. 73, 876 (1951)
- 108) D.REWICKI und G.HOLZMANN, Vortrag GdCh, Karlsruhe, 1971
- 109) D.BRAUN und H.GEENEN, J.chromatog. 7, 56 (1962)
- 110) N.K.FREEMAN, J.Amer.chem.Soc. 75, 1859 (1953)
- 111) R.KUHN und E.F.MÖLLER, Angew.Chem. 47, 145 (1934)
- 112) C.GRUNDMANN, Ber.dtsch.chem.Ges. 70, 1151 (1937)

Diese Arbeit wurde im Institut für
Organische Chemie der Freien Universität
Berlin in Berlin-Dahlem unter Anleitung
von Herrn Prof. Dr. D. Rewicki angefertigt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für
die Unterstützung und Förderung ihrer Durch-
führung danke Herrn Prof. Dr. D. Rewicki.

Herrn Prof. Dr. G. Manecke sei für die
materielle Unterstützung dieser Arbeit
gedankt.

Lebenslauf

Am 18. März 1941 wurde ich als dritter Sohn des Steuerberaters Max Holzmann und seiner Ehefrau Paula, geb. Hogenfeld, in Leitmeritz (Sudetenland) geboren.

Die Grund- und Oberschule besuchte ich in Berlin- Charlottenburg, wo ich im März 1960 die Reifeprüfung an der Herderschule (Mathematisch- Naturwissenschaftliches und Neusprachliches Gymnasium) ablegte.

Nach der Immatrikulation im Sommersemester 1960 nahm ich an der Freien Universität Berlin das Studium mit dem Hauptfach Chemie auf, legte 1964 die Diplomvorprüfung und 1967 die Diplomhauptprüfung ab. Meine Diplomarbeit "Über basische Cycloheptatrien- und Dibenzocycloheptatrien- Derivate" fertigte ich am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke an. In Weiterführung der Diplomarbeit nahm ich im April 1968 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke und Herrn Prof. Dr. D. Rewicki die Arbeit an der vorliegenden Dissertation auf.

Als Nebenfächer belegte ich Mineralogie und Medizinische Mikrobiologie; während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten : W.Broser, G.Fuchs, K.-F.Jahr, J.Jander, H.Kurreck, W.Lautsch, G.Manecke, K.Mehnert, K.Moeblus, K.Plieth, D.Rewicki, R.Riemschneider, E.Ruch, P.W.Schenck, B.Schmidt, W.Schulze, K.Überreiter, K.Vetter und A.Willgallis.

Seit 1968 bin ich am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin als wissenschaftlicher Assistent tätig.

Druck:

Der Präsident der Freien Universität Berlin
- Universitätsdruckerei -

1 Berlin 41, Kelchstraße 31

